



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110446724 B

(45) 授权公告日 2021.11.05

(21) 申请号 201780086565.8

(22) 申请日 2017.12.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110446724 A

(43) 申请公布日 2019.11.12

(30) 优先权数据
62/435,968 2016.12.19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.08.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/066655 2017.12.15

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/118679 EN 2018.06.28

(73) 专利权人 路博润先进材料公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 李东翠 S-J·R·徐 K·沙里

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 徐国栋 唐秀玲

(51) Int.Cl.

C08F 2/30 (2006.01)

C08F 220/20 (2006.01)

C08F 2/20 (2006.01)

审查员 蔡蒙蒙

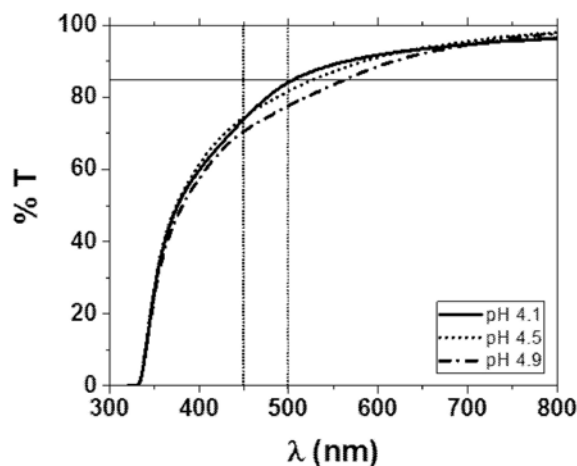
权利要求书6页 说明书44页 附图3页

(54) 发明名称

表面活性剂响应性乳液聚合微凝胶

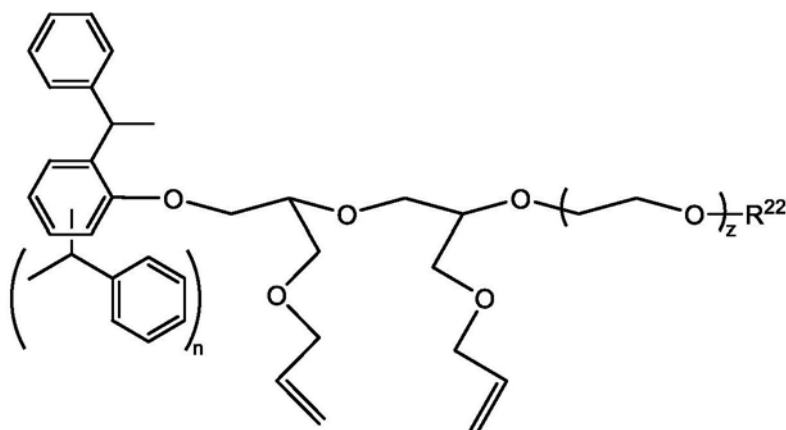
(57) 摘要

通过使包含两亲性添加剂的单体混合物聚合制备交联非离子型两亲聚合物。所得聚合物可用于与表面活性剂结合形成更清澈的屈服应力流体。该屈服应力流体能够在电解质、香精、香料和/或有机酸防腐剂存在下悬浮不溶性材料。



1. 通过使单体组合物聚合制成的交联非离子两亲乳液聚合物, 所述单体组合物包含:

- a) 20至50重量%的甲基丙烯酸羟乙酯;
- b) 10至30重量%丙烯酸乙酯;
- c) 10至30重量%丙烯酸丁酯;
- d) 1至15重量%的至少一种缔合和/或半疏水单体, 其中所有单体重量百分比基于总单不饱和单体的重量计;
- e) 0.01至5重量%的选自下式两亲性交联剂的至少一种交联剂, 基于100重量份用于制备所述聚合物的单不饱和单体计:



其中:

n是1或2;

z是4至40; 且

R^{22} 是H、 $SO_3^-M^+$, 且M选自 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 或链烷醇铵; 和

f) 基于100重量份用于制备所述聚合物的单不饱和单体计1至15重量份的选自用饱和和不饱和 C_{10} 至 C_{22} 脂肪酸酯化的聚乙氧基化烷基葡萄糖苷、用饱和和不饱和 C_{10} 至 C_{22} 脂肪酸酯化的聚(乙二醇)的二酯和聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段共聚物的两亲性添加剂。

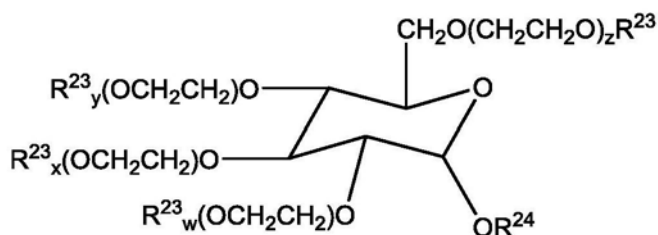
2. 根据权利要求1的乳液聚合物, 其中两亲性交联剂的量为0.1至3重量%。

3. 根据权利要求2的乳液聚合物, 其中两亲性交联剂的量为0.5至1重量%。

4. 根据权利要求1的乳液聚合物, 其中z是5至38。

5. 根据权利要求4的乳液聚合物, 其中z是10至20。

6. 根据权利要求1-5中任一项的乳液聚合物, 其中所述两亲性添加剂是聚乙氧基化烷基葡萄糖苷, 其选自下式所示的化合物:



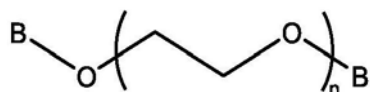
其中 R^{23} 独立地选自H和饱和和不饱和 C_{10} - C_{22} 酰基; R^{24} 选自 C_1 - C_{10} 烷基; 且 $w+x+y+z$ 之和为60至150; 条件是最多两个 R^{23} 可同时为H。

7. 根据权利要求6的乳液聚合物, 其中 $w+x+y+z$ 之和为80至135。

8. 根据权利要求7的乳液聚合物, 其中 $w+x+y+z$ 之和为90至125。

9. 根据权利要求6的乳液聚合物, 其中在所述两亲性添加剂中 R^{24} 是甲基且 $w+x+y+z$ 之和为120。

10. 根据权利要求1的乳液聚合物, 其中所述两亲性添加剂选自饱和和不饱和 C_{10} 至 C_{22} 脂肪酸酯化的聚(乙二醇), 其由下式表示:



其中B独立地选自饱和和不饱和 C_{10} 至 C_{22} 酰基; 且n为9至120。

11. 根据权利要求10的乳液聚合物, 其中n为12至110。

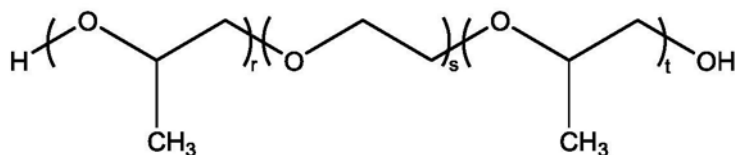
12. 根据权利要求11的乳液聚合物, 其中n为15至100。

13. 根据权利要求10-12中任一项的乳液聚合物, 其中在所述式的两亲性添加剂中, B选自硬脂酸残基、异硬脂酸残基、油酸残基及其混合物。

14. 根据权利要求13的乳液聚合物, 其中所述两亲性添加剂选自聚(乙二醇)二油酸酯、聚(乙二醇)二硬脂酸酯、聚(乙二醇)二异硬脂酸酯及其混合物。

15. 根据权利要求1的乳液聚合物, 其中所述两亲性添加剂选自聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段共聚物。

16. 根据权利要求15的乳液聚合物, 其中所述两亲性添加剂由下式表示:



其中 $r=t$ 并且为5至20; 且s为20至30。

17. 根据权利要求16的乳液聚合物, 其中 $r=t$ 并且为6至15, 和/或s为21至27。

18. 根据权利要求17的乳液聚合物, 其中 $r=t$ 并且为8至14, 和/或s为23至25。

19. 根据权利要求16-17中任一项的乳液聚合物, 其中所述两亲性添加剂具有1500至3500Da的数均分子量。

20. 根据权利要求19的乳液聚合物, 其中所述两亲性添加剂含有35至60重量%聚(乙二醇)。

21. 根据权利要求20的乳液聚合物, 其中所述两亲性添加剂含有40至55重量%聚(乙二醇)。

22. 根据权利要求21的乳液聚合物, 其中所述两亲性添加剂含有45至50重量%聚(乙二醇)。

23. 根据权利要求1-5、7-12、14-18和20-22中任一项的乳液聚合物, 其中所述单体组合中存在的两亲性添加剂的量为1至15重量份, 基于100重量份总单体计。

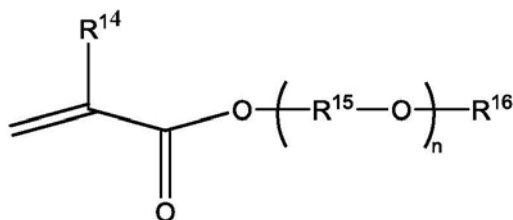
24. 根据权利要求13的乳液聚合物, 其中所述单体组合中存在的两亲性添加剂的量为1至15重量份, 基于100重量份总单体计。

25. 根据权利要求19的乳液聚合物, 其中所述单体组合中存在的两亲性添加剂的量为1至15重量份, 基于100重量份总单体计。

26. 根据权利要求23的乳液聚合物,其中所述单体组合物中存在的两亲性添加剂的量为2至10重量份,基于100重量份总单体计。

27. 根据权利要求26的乳液聚合物,其中所述单体组合物中存在的两亲性添加剂的量为3至6重量份,基于100重量份总单体计。

28. 根据权利要求1-5、7-12、14-18、20-22和24-27中任一项的乳液聚合物,其中所述缔合单体由下式表示:



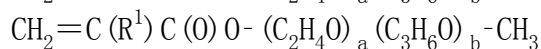
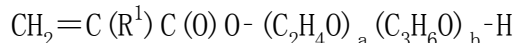
其中 R^{14} 是氢或甲基; R^{15} 是独立地选自 C_2H_4 、 C_3H_6 和 C_4H_8 的二价亚烷基部分,且 n 代表10至60的整数, ($R^{15}-O$) 可以以无规或嵌段构型排列; R^{16} 是选自 C_8-C_{30} 直链烷基、 C_8-C_{30} 支链烷基、 C_8-C_{30} 碳环烷基、 C_2-C_{30} 烷基取代的苯基、芳烷基取代的苯基和芳基取代的 C_2-C_{30} 烷基的取代或未取代烷基,其中所述 R^{16} 中的烷基、芳基、苯基任选包含一个或多个选自羟基、烷氧基、苄基、苯乙烯基和卤素基团的取代基。

29. 根据权利要求1-5、7-12、14-18、20-22和24-27中任一项的乳液聚合物,其中所述单体组合物中的所述缔合单体选自聚乙氧基化(甲基)丙烯酸十二烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸十六烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸鲸蜡硬脂醇酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸十八烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸二十烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸二十六烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸二十八烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸三十烷基酯,其中所述单体的聚乙氧基化部分含有2至50个环氧乙烷单元。

30. 根据权利要求29的乳液聚合物,其中所述单体的聚乙氧基化部分含有10至40个环氧乙烷单元。

31. 根据权利要求30的乳液聚合物,其中所述单体的聚乙氧基化部分含有15至30个环氧乙烷单元。

32. 根据权利要求1-5、7-12、14-18、20-22、24-27和30-31中任一项的乳液聚合物,其中所述半疏水单体选自至少一种下式所示的单体:



其中 R^1 是氢或甲基,且“a”是0或2至120的整数,且“b”是0或2至120的整数,条件是“a”和“b”不可以同时为0。

33. 根据权利要求32的乳液聚合物,其中“a”是5至45的整数,和/或“b”是5至45的整数。

34. 根据权利要求33的乳液聚合物,其中“a”是10至25的整数,和/或“b”是10至25的整数。

35. 根据权利要求32的乳液聚合物,其中b是0。

36. 根据权利要求1-5、7-12、14-18、20-22、24-27、30-31和33-35中任一项的乳液聚合物,其中所述单体组合物进一步包含以足以以基于100重量份用于制备所述聚合物的单不

饱和单体计0.01至1重量份并入所述聚合物中的量存在的常规交联剂。

37. 根据权利要求36的乳液聚合物,其中所述单体组合物包含足以以基于100重量份用于制备所述聚合物的单不饱和单体计0.01至0.3重量份并入所述聚合物中的量存在的常规交联剂。

38. 根据权利要求37的乳液聚合物,其中所述常规交联剂选自三羟甲基丙烷的聚烯丙醚、季戊四醇的聚烯丙醚、蔗糖的聚烯丙醚及其混合物。

39. 根据权利要求38的乳液聚合物,其中所述常规交联剂选自季戊四醇二烯丙醚、季戊四醇三烯丙醚、季戊四醇四烯丙醚及其混合物。

40. 根据权利要求1-5、7-12、14-18、20-22、24-27、30-31、33-35、37和39中任一项的乳液聚合物,其中所述单体组合物进一步包含基于所述混合物中的100重量份单不饱和单体计0或1至15重量份的(甲基)丙烯酸 C_6 至 C_{22} 烷基酯。

41. 根据权利要求40的乳液聚合物,其中所述单体组合物进一步包含基于所述混合物中的100重量份单不饱和单体计2至10重量份的(甲基)丙烯酸 C_6 至 C_{22} 烷基酯。

42. 根据权利要求41的乳液聚合物,其中所述单体组合物进一步包含基于所述混合物中的100重量份单不饱和单体计3至6重量份的(甲基)丙烯酸 C_6 至 C_{22} 烷基酯。

43. 根据权利要求40的乳液聚合物,其中所述(甲基)丙烯酸 C_6 至 C_{22} 烷基酯选自(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯及其混合物。

44. 根据权利要求41的乳液聚合物,其中所述(甲基)丙烯酸 C_6 至 C_{22} 烷基酯选自(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯及其混合物。

45. 根据权利要求42的乳液聚合物,其中所述(甲基)丙烯酸 C_6 至 C_{22} 烷基酯选自(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯及其混合物。

46. 根据权利要求1-5、7-12、14-18、20-22、24-27、30-31、33-35、37、39和41-45中任一项的乳液聚合物,其中所述单体组合物在不存在保护胶体的情况下聚合。

47. 根据权利要求1-5、7-12、14-18、20-22、24-27、30-31、33-35、37、39和41-45中任一项的乳液聚合物,其中所述单体组合物在不存在聚(乙烯醇)和聚(乙酸乙烯酯)的情况下聚合。

48. 根据权利要求1-5、7-12、14-18、20-22、24-27、30-31、33-35、37、39和41-45中任一项的乳液聚合物,其中所述单体组合物进一步包含1至6重量%的残留离子单体或可离子化单体。

49. 根据权利要求1-5、7-12、14-18、20-22、24-27、30-31、33-35、37、39和41-45中任一

项的乳液聚合物,其中所述单体组合物进一步包含残留量的甲基丙烯酸。

50. 一种屈服应力流体组合物,其包含:

(A) 水;

(B) 0.1至5重量%的至少一种根据权利要求1至49任一项制备的交联非离子两亲乳液聚合物;和

(C) 基于屈服应力流体的总重量计5至50重量%的至少一种表面活性剂。

51. 根据权利要求50的组合物,其中所述聚合物的浓度为0.5至3重量%。

52. 根据权利要求50或51的组合物,其中所述至少一种表面活性剂选自阴离子型、阳离子型、两性、非离子型或其混合物。

53. 根据权利要求52的组合物,其中所述至少一种表面活性剂选自阴离子表面活性剂。

54. 根据权利要求52的组合物,其中所述至少一种表面活性剂选自阴离子表面活性剂和两性表面活性剂。

55. 根据权利要求53或54的组合物,其中所述至少一种阴离子表面活性剂选自十二烷基硫酸钠、月桂基硫酸钠、月桂醇聚醚硫酸钠或其混合物。

56. 根据权利要求54的组合物,其中所述至少一种两性表面活性剂是椰油酰氨基丙基甜菜碱。

57. 根据权利要求50-51、53-54和56中任一项的组合物,其中表面活性剂浓度为屈服应力流体的重量的小于25重量%。

58. 根据权利要求50-51、53-54和56中任一项的组合物,其中表面活性剂浓度为总组合物重量的6至20重量%,基于活性材料。

59. 根据权利要求54或56的组合物,其中阴离子表面活性剂与两性表面活性剂的比率是10:1至2:1,基于活性材料。

60. 根据权利要求59的组合物,其中阴离子表面活性剂与两性表面活性剂的比率是9:1,基于活性材料。

61. 根据权利要求59的组合物,其中阴离子表面活性剂与两性表面活性剂的比率是8:1,基于活性材料。

62. 根据权利要求59的组合物,其中阴离子表面活性剂与两性表面活性剂的比率是7:1,基于活性材料。

63. 根据权利要求59的组合物,其中阴离子表面活性剂与两性表面活性剂的比率是6:1,基于活性材料。

64. 根据权利要求59的组合物,其中阴离子表面活性剂与两性表面活性剂的比率是5:1,基于活性材料。

65. 根据权利要求59的组合物,其中阴离子表面活性剂与两性表面活性剂的比率是4.5:1,基于活性材料。

66. 根据权利要求59的组合物,其中阴离子表面活性剂与两性表面活性剂的比率是4:1,基于活性材料。

67. 根据权利要求59的组合物,其中阴离子表面活性剂与两性表面活性剂的比率是3:1,基于活性材料。

68. 通过在其中并入根据权利要求1至49中任一项的聚合物而改进含表面活性剂的屈

服应力流体的澄清度的方法。

表面活性剂响应性乳液聚合微凝胶

[0001] 公开技术的领域

[0002] 所公开的技术涉及流变改性剂,更具体涉及包含表面活性剂响应性微凝胶的屈服应力流体。所公开的技术还涉及具有改进的澄清度的流变和相稳定表面活性剂响应性微凝胶组合物的形成。另外,所公开的技术涉及可在宽pH范围内使用以在电解质和/或低pH有机酸防腐剂存在下悬浮微粒、不溶性材料、香精和香料的清澈的流变和相稳定表面活性剂响应性微凝胶组合物的形成。

[0003] 公开技术的背景

[0004] 我们在日常生活中被屈服应力流体包围。简言之,屈服应力流体保持稳态直至足够的应力施加在流体上以使流体流动。其可以被视为在应力下的初始流动阻力并也被称为屈服值。屈服应力是类似于但不依赖于粘度的可测的量。尽管某一流变改性剂可能增稠或增强包含其的组合物的粘度,但其不一定具有合意的屈服应力性质。

[0005] 合意的屈服应力性质对实现液体介质中的某些物理和美学特征,如粒子、不溶性液滴的无限期悬浮或液体介质内的气泡的稳定化是至关重要的。如果该介质的屈服应力(屈服值)足以克服重力或浮力对这些粒子的影响,则分散在液体介质中的粒子会保持悬浮。利用屈服值作为配制工具,可以防止不溶性液滴上升和聚结并可以使气泡悬浮并均匀分布在液体介质中。屈服应力流体的一个实例是通常用于调节或改变水性组合物的流变性质的微凝胶流变改性剂。这样的性质包括,但不限于,粘度、流速、抗随时间经过的粘度变化的稳定性和无限期悬浮粒子的能力。它们可用于许多消费和工业用途。一个重要的消费用途包括它们在个人护理产品如沐浴露、护肤霜、牙膏、洗发水、发胶和其它化妆品的配制中的用途。在工业用途中,它们可作为钻井和压裂液中的组分用作油气工业中的地下处理液。通常,它们包含具有碱或酸敏感的pH响应功能的化学交联聚合物。可以将该聚合物与制剂中的其它成分混合,然后通过添加中和剂,如酸或碱中和。酸敏增稠剂在与酸性剂接触时活化,而碱敏增稠剂在与碱性剂接触时活化。在中和后,该聚合物显著溶胀以形成溶胀的交联微凝胶粒子的无规密堆积(RCP)阻塞(jammed)网络,从而为该制剂提供所需的流变状况,即屈服应力、弹性模量和粘度以及光学澄清度。

[0006] 这些类型的流变改性剂是本领域中公知的。例如,美国专利Nos.2,798,053;2,858,281;3,032,538;和4,758,641描述了基于丙烯酸、马来酸、衣康酸或甲基丙烯酸单体的交联羧酸聚合物。美国专利No.6,635,702描述了包含一种或多种羧酸单体和一种或多种非酸乙烯基单体的交联碱溶胀性丙烯酸酯共聚物。美国专利No.7,378,479公开了含有至少一个在低pH下为阳离子的碱性氨基取代基、至少一个衍生自缔合乙烯基单体的疏水改性聚氧化烯取代基和至少一个衍生自半疏水乙烯基表面活性剂单体的聚氧化烯取代基的交联酸溶胀性聚合物。这些pH响应性微凝胶的一个关键特征是交联聚合物单粒子的直径(或尺寸)在中和时极大提高。高溶胀效率允许配制者使用相对少量的聚合物实现所需屈服应力和粘度,以带来低使用成本。Dalmont、Pinprayoon和Saunders (Langmuir第24卷,第2834页,2008)表明与丁二醇二丙烯酸酯交联的丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸的共聚物的微凝胶分散体中的单粒子在pH活化或中和时直径提高至少3倍。该溶胀水平造成至少27 (3³) 的体积分数

提高。在相对较低的聚合物浓度(小于3重量%)下在中和(或活化)时实现阻塞(jammed)网络。

[0007] 尽管pH响应性微凝胶提供了具有配制者想要的高效率的屈服应力流体,但它们受困于严重的缺点,即适中量的电解质如氯化钠、氯化钙和硫酸镁在该介质中的存在会极大降低它们的增稠能力。它们没有有效保持它们的粘度并观察到在无机电解质存在下的急剧粘度损失。此外,流变性质在宽pH范围内不一致并随pH表现出急剧变化。另外,利用这些pH响应性增稠剂的商品配制者必须设计制造方法以虑及必要的中和步骤,其必须总是与该方法中需要的其它配制步骤和/或成分相容。为克服这些困难,已经提出各种非离子增稠剂。美国专利No.4,722,962描述了包含水溶性单烯属不饱和单体和非离子氨基酯单体的非离子缔合增稠剂。这些聚合物提供相对不依赖于pH的水性制剂的粘度提高或增稠,但这些聚合物不是交联的并且纯缔合相互作用不产生屈服应力。

[0008] 除pH响应性微凝胶外,温度响应性微凝胶是本领域中已知的。Senff和Richtering (Journal of Chemical Physics,第111卷,第1705页,1999)描述了非离子型化学交联聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)微凝胶粒子的尺寸随温度的变化。当温度从35℃降至10℃时,该粒子的直径溶胀几乎2.5倍(按体积分数计15倍)。尽管这代表显著溶胀程度,但使用温度活化微凝胶是不合意的。需要能在环境条件下从自由流动悬浮液转换成阻塞(jammed)屈服应力流体的活化方法。

[0009] Wu和Zhou (Journal of Polymer Science:Part B:Polymer Physics,第34卷,第1597页,1996)描述了表面活性剂对化学交联的PNIPAM均聚物微凝胶粒子在水中的溶胀的影响。使用表面活性剂活化微凝胶是有吸引力的,因为许多制剂含有表面活性剂作为辅助成分(co-ingredients)。但是,Wu和Zhou报道的溶胀效率极低。阴离子表面活性剂十二烷基(月桂基)硫酸钠在室温下将交联PNIPAM粒子的尺寸仅提高1.4倍。此外,Wu和Zhou没有教导如何制造具有高光学澄清度的剪切稀化屈服应力流体。

[0010] Hidi、Napper和Sangster (Macromolecules,第28卷,第6042页,1995)描述了表面活性剂对聚(乙酸乙烯酯)均聚物微凝胶在水中的溶胀的影响。对于未交联的微凝胶,他们报道了原始粒子在十二烷基(月桂基)硫酸钠存在下3至4倍的直径提高,相当于30至60倍体积变化。但是,对于交联粒子,溶胀显著降低。在这种情况下,他们观察到仅1.4倍的直径提高。Hidi、Napper和Sangster也没有教导如何制造具有高光学澄清度的剪切稀化屈服应力流体。

[0011] 除提供必要的流变状况外,固体和/或不溶性材料在相稳定体系中的悬浮对流变改性剂而言同样重要。在油气钻探中,地下处理液(例如钻井和压裂液)通常用胶凝剂改性以提供所需流变性质。胶凝剂包括能够例如通过形成微凝胶而提高流体粘度的任何物质。这些试剂不仅必须在流体流动和可泵性方面具有理想的流变性质,还必须具有在动态和静态条件下都悬浮固体的能力。在主动钻井操作过程中,钻井液必须具有足够的结构以将地层岩屑带到表面并且还具有必要的剪切稀化性质以可泵送。在非钻井期,钻井液可在钻孔中每次保持稳态数小时或甚至数天。在此期间,如果该流体没有足以承载大和小颗粒物的结构,夹带的固体的沉降会成问题。

[0012] 利用压裂促进从地层中产烃,如石油或天然气。在这种方法中,含有胶凝剂的压裂液经井筒注入并通过足以使地层裂化和破裂的高压压向地层,由此释放截留在地层中的

烃。压裂液还将支撑剂带向裂缝部位。支撑剂粒子留在裂缝中由此当井在生产中时“撑开”裂缝。支撑剂材料通常选自砂、烧结铝矾土、玻璃球、聚苯乙烯珠等。足够的流变性质在于压裂的处理液中重要,而令人满意的悬浮能力是将支撑剂材料传送到地层内的裂缝部位所必需的。

[0013] 地层内的条件恶劣且胶凝剂必须对温度变化、半咸水环境、宽pH范围和剪切力变化稳定。

[0014] 地下处理液在油田用途中遇到各种问题,包括该凝胶在暴露于变化的温度、pH和半咸水环境以及高剪切条件时缺乏热稳定性。这会造成凝胶的流变性质变化,这最终影响该流体悬浮钻孔岩屑和或支撑剂材料的能力。如果微粒材料过早从处理液中流失,其对地层的钻探和开拓具有有害影响。此外,凝胶不稳定性会导致流体较高损失到地层中,由此降低操作效率。

[0015] 可以悬浮粒子和/或其它水不溶性材料的个人护理和家庭护理组合物非常合意。这些材料为各种使用者提供益处,包括但不限于角质剥落、视觉美观和/或有益剂的包囊和在使用时释放。在个人护理和家庭护理组合物中作为活性剂和美观试剂(aesthetic agents)的微粒和不溶性材料的悬浮越来越受配制者欢迎。通常,使用结构化体系,如丙烯酸酯聚合物、结构胶(例如黄原胶)、淀粉、琼脂、羟烷基纤维素等将粒子悬浮在这些组合物中。但是,将珠粒或粒子添加到个人护理组合物中倾向于成问题。例如,一个问题在于粒子或不溶性材料极常倾向于具有与它们添加至的组合物的连续相不同的密度。这种密度失配会造成粒子与连续相的分离和整体产品稳定性的不足。一方面,当添加的粒子没有组合物连续相致密时,粒子倾向于浮起到所述相的顶部(“乳油化(creaming)”)。另一方面,当添加的粒子具有比连续相大的密度时,粒子倾向于被重力吸引到所述相的底部(“沉降”)。当需要悬浮大粒子(例如聚乙烯粒子、瓜尔胶珠等)时,通常提高所用聚合物的含量以为悬浮珠粒提供增强的结构。将液体增稠以为悬浮珠粒提供结构的后果造成液体粘度显著提高和可浇注性的相应降低,这不是始终理想的性质。高粘产品通常难以施加和洗掉,尤其是如果粘度构建剂的剪切稀化状况不足。高粘度也会不利地影响该产品的包装、分配、溶解以及发泡和感官性质。此外,按传统方式结构化的液体通常不透明或浑浊,由此使悬浮珠粒对消费者而言模糊不可见,这不利地影响该产品的美学吸引力。

[0016] 许多常见增稠剂,如黄原胶、羧甲基纤维素(CMC)、角叉菜胶和丙烯酸均聚物和共聚物是阴离子型的,因此可与阳离子表面活性剂反应并造成阳离子表面活性剂和增稠剂沉淀或降低阳离子表面活性剂的效力。非离子增稠剂,如羟乙基纤维素(HEC)和羟丙基甲基纤维素(HPMC)可在阳离子体系中提供粘度,但极少赋予该流体悬浮性质。阳离子增稠剂,如Polyquaternium-10(阳离子改性HEC)和阳离子瓜尔胶在阳离子体系中提供增稠但没有提供悬浮。一些丙烯酸系聚合物有效增稠阳离子体系但它们受pH限制,需要高浓度,具有高使用成本并通常具有与阳离子材料的窄相容性界限。

[0017] 由于它们的优异清洁和发泡性质,阴离子表面活性剂常用作清洁剂和清洁产品中的去污剂。传统上用在这些制剂中的示例性阴离子表面活性剂包括,例如,烷基硫酸盐和烷基苯磺酸盐。尽管阴离子表面活性剂,特别是阴离子硫酸盐和磺酸盐是有效的去污剂,但它们对眼睛具有严重的刺激性并能够对一些敏感人群造成轻度至中度皮肤刺激。因此,温和的水性清洁组合物对消费者越来越重要,因为它们在使用时不刺激眼睛和皮肤。制造商正

努力提供也包含需要稳定悬浮的不溶性有益剂和/或美观试剂的温和清洁产品。已知可以通过使用其乙氧基化形式降低由阴离子硫酸盐和磺酸盐造成的刺激。尽管乙氧基化表面活性剂可能减轻包含它们的组合物中的眼睛和皮肤刺激,但使用这些表面活性剂时的主要问题在于难以在乙氧基化体系中获得理想的屈服应力性质。

[0018] 常用于增稠含表面活性剂的水基制剂的一类重要的液体流变改性剂是碱溶胀性或碱溶性乳液(ASE)聚合物。ASE聚合物是由(甲基)丙烯酸和丙烯酸烷基酯合成的线性或交联共聚物。该交联聚合物在用无机或有机碱中和时立即变稠。作为液体乳液,ASE聚合物容易由产品配制者加工和配制到含表面活性剂的液体制剂中。在美国专利No.6,635,702;国际公开申请No.WO 01/19946;和欧洲专利No.1 690 878 B1中阐述了ASE聚合物增稠的基于表面活性剂的制剂的实例,它们公开了聚合物增稠剂用于含表面活性剂的水性组合物的用途。尽管这些增稠剂在接近中性的pH值($\text{pH} \geq 6.0$)下在含表面活性剂的制剂中提供良好粘度、悬浮和澄清性质,但它们在酸性pH范围内变浑浊,以致澄清度差。

[0019] 在化妆品、梳洗用具和个人护理和家庭护理产品中来自细菌、酵母和/或真菌的微生物污染非常常见并且多年来在工业上受到极大关注。如今含表面活性剂的产品通常与防腐剂一起配制以防止产品变质、变色或腐败并确保产品安全地局部施加于硬表面基底和待洗衣物(在家庭护理用途中)和施加于人类和动物的皮肤、头皮和头发(在个人和动物护理用途中)。在含表面活性剂的产品中常用的三类防腐剂化合物是甲醛供体,如重氮烷基脲(diazoliny l urea)、咪唑啉基脲和DMDM乙内酰脲;卤化化合物,包括2,4-二氯苄醇、氯二甲酚(4-氯-3,5-二甲基酚)、溴硝醇(2-溴-2-硝基丙-1,3-二醇)和氨基甲酸碘丙炔基丁基酯;和对羟基苯甲酸酯化合物,包括对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸异丁酯和对羟基苯甲酸苄酯。

[0020] 尽管这些防腐剂在个人护理产品中已成功使用许多年,科学界和公众最近担心这些化合物中的一些可能构成健康危害。因此,感兴趣的是在保持良好的抗微生物效力、温和性并且不引起安全问题的同时替代局部施加于或接触人类皮肤、头皮或头发的含表面活性剂的产品中的上述化合物。

[0021] 已越来越多作为含表面活性剂的制剂中的上述防腐剂体系的理想替代品考察有机酸(例如山梨酸、柠檬酸和苯甲酸),如在食品工业中用作防腐剂的那些。有机酸的抗微生物活性与酸分子的缔合或质子化物类有关。当含有机酸的制剂的pH提高时,发生质子的解离,以形成酸盐。有机酸的解离形式(酸盐)在独自使用时没有抗微生物活性,这极大限制有机酸在低于6的pH值下使用(Weber, K. 2005. New alternatives to paraben-based preservative blends. *Cosmetics & Toiletries* 120(1):57-62)。

[0022] 文献还暗示,在中性pH范围(在约3-5之间)内配制产品1)通过增强防腐剂效力减少产品中所需的防腐剂的量,2)稳定和提高许多化妆品活性成分的效用,3)有益于修复和保养皮肤屏障组织,和4)支持天然皮肤菌群以防有害微生物过度定殖(Wiechers, J. W. 2008. Formulating at pH4-5: How lower pH benefits the skin and formulations. *Cosmetics & Toiletries* 123(12):61-70)。

[0023] 美国专利No.5,139,770描述了在含表面活性剂的制剂,如护发洗发水中使用乙烯基吡咯烷酮的交联均聚物以获得相对较高的粘度。但是,该专利没有教导如何制造同样剪切稀化的具有高光学澄清度的屈服应力流体。

[0024] 由于工业上需要在酸性pH范围中配制的新型稠化表面活性剂基产品,越来越需要在与表面活性剂结合使用时提供在酸性pH条件下的高澄清度制剂、同时保持良好的粘度/流变状况、悬浮(屈服值)和增强的美观性的流变改性剂。

[0025] 美国专利No.5,663,258描述了乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯的交联共聚物的制备。在将该聚合物与水合并时获得高粘度,但没有教导使用该聚合物制造通过表面活性剂活化的屈服应力流体。

[0026] 美国专利No.6,645,476公开了由疏水改性的乙氧基化大分子单体与选自不饱和酸和它们的盐和/或大量其它单体(包括N-乙烯基内酰胺和乙酸乙烯酯)的可共聚第二单体结合的自由基聚合制成的水溶性聚合物。优选聚合物是交联的并由疏水改性的乙氧基化大分子单体与中和的2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸一起聚合而得。该聚合物的1%水溶液的粘度优选为20,000mPa·s至100,000mPa·s。没有教导不含疏水改性的乙氧基化大分子单体重复单元的表面活性剂活化聚合物提供表现出良好悬浮性质而没有显著粘度提高的屈服应力流体。

[0027] 国际公开Nos.WO 2015/095286和WO 2016/100183描述了用两亲性交联剂交联的表面活性剂活化非离子两亲聚合物。这些聚合物在低聚合物用量下在宽温度、pH条件和电解质浓度范围内不仅表现出在含表面活性剂的组合物内有效悬浮粒子和/或不溶性材料的能力,还表现出理想的温和性、理想的流变状况、澄清度和美学特征。屈服应力、弹性模量和光学澄清度基本不依赖于pH。

[0028] 公开技术的概述

[0029] 本技术提供可在表面活性剂存在下溶胀的交联非离子型两亲聚合物(简称为两亲聚合物)。包含这些两亲聚合物的表面活性剂组合物明显比含有WO 2015/095286和WO 2016/100183中描述的聚合物的表面活性剂组合物更清澈和更不浑浊。本技术的两亲聚合物通过包含至少一种选自(甲基)丙烯酸C₁至C₅烷基酯的单体、至少一种选自(甲基)丙烯酸C₁至C₅烷基酯的单体、至少一种选自缔合单体、半疏水单体及其混合物的单体和两亲交联单体的单体混合物的乳液聚合制备。该交联单体是两亲性交联剂或两亲性交联剂和常规交联剂的混合物。令人惊讶地,当用于制备该两亲聚合物的可聚合单体混合物包括两亲性添加剂时,保持含有这些两亲聚合物的水性表面活性剂体系的流变状况并改进这些表面活性剂体系的澄清度。在电解质如无机盐、酸防腐剂和香精和香料存在下的澄清度改进。

[0030] 在一个方面中,所公开的技术涉及包含交联非离子型两亲乳液聚合物和表面活性剂的屈服应力流体,其中所述两亲乳液聚合物在两亲性添加剂存在下制备。

[0031] 在一个方面中,所公开的技术涉及交联非离子型两亲乳液聚合物和表面活性剂,其中所述两亲乳液聚合物在两亲性添加剂存在下和在不存在保护胶体或聚合型稳定剂的情况下制备。

[0032] 在一个方面中,所公开的技术涉及交联非离子型两亲乳液聚合物和表面活性剂,其中所述两亲乳液聚合物在两亲性添加剂存在下和在不存在聚(乙烯醇)或部分水解的聚(乙酸乙烯酯)的情况下制备。

[0033] 在另一方面中,所公开的技术涉及包含交联非离子型两亲乳液聚合物和至少一种表面活性剂的具有改进的澄清度性质的稠化水性组合物,其中所述两亲乳液聚合物由含有两亲性添加剂的单体混合物制备,并且所述两亲乳液聚合物的浓度为所述组合物的总重量

的最多5重量%，并且所述至少一种表面活性剂为所述组合物的最多70重量%，并且所述组合物的屈服应力为至少1mPa或0.1Pa，在约0.1至约1倒秒的剪切速率下的剪切稀化指数小于0.5，并且其中所述组合物的屈服应力、弹性模量和光学澄清度基本不依赖于在约2至约14范围内的pH。

[0034] 在再一方面中，所公开的技术的一个实施方案涉及包含交联非离子型两亲聚合物和至少一种表面活性剂的稠化水性组合物，其中所述两亲乳液聚合物由含有两亲性添加剂的单体混合物制备，并且其中所述两亲乳液聚合物的浓度为所述组合物的总重量的最多5重量%，并且所述至少一种表面活性剂为所述组合物的最多70重量%，其中在约2至约14的pH范围内屈服应力、弹性模量和光学澄清度的测量值的标准偏差与平均值的比率在一个方面中小于0.3并在另一方面中小于0.2。

[0035] 在再一方面中，所公开的技术的一个实施方案涉及包含交联非离子型两亲聚合物和至少一种表面活性剂的稠化水性组合物，其中所述两亲乳液聚合物由含有两亲性添加剂的单体混合物制备，并且其中所述聚合物的浓度为所述组合物的总重量的最多5重量%，并且至少一种表面活性剂为所述组合物的最多70重量%，所述组合物的屈服应力为至少1mPa或0.1Pa，在约0.1至约1倒秒的剪切速率下的剪切稀化指数小于0.5，并且其中所述组合物的屈服应力、弹性模量和光学澄清度基本不依赖于在约2至约14范围内的pH并且其中所述组合物能够在室温下悬浮尺寸在0.5至1.5毫米之间的珠粒至少4周，其中所述珠粒相对于水的比重差为0.2至0.5。

[0036] 在再一方面中，所公开的技术的一个实施方案涉及包含交联非离子型两亲聚合物和一种或多种表面活性剂的稠化水性组合物，其中所述两亲乳液聚合物由含有两亲性添加剂的单体混合物制备，其中所述聚合物的浓度为所述组合物的总重量的最多5重量%，其中表面活性剂的总浓度为所述组合物的最多70重量%，所述组合物的屈服应力为至少1mPa或0.1Pa，在约0.1至约1倒秒的剪切速率下的剪切稀化指数小于0.5，并且其中所述组合物的屈服应力、弹性模量和光学澄清度基本不依赖于在约2至约14范围内的pH并且其中所述组合物能够在室温下悬浮尺寸在0.5至1.5毫米之间的珠粒至少4周，其中所述珠粒相对于水的比重差为0.2至0.5，并且其中表面活性剂之一含有环氧乙烷部分且所述表面活性剂为总表面活性剂的大于75重量%。

[0037] 在再一方面中，所公开的技术的一个实施方案涉及包含交联非离子型两亲聚合物和至少一种表面活性剂的稠化水性组合物，其中所述两亲乳液聚合物由含有两亲性添加剂的单体混合物制备，其中所述聚合物的浓度为所述组合物的总重量的最多5重量%，并且所述至少一种表面活性剂为所述组合物的最多70重量%，所述组合物的屈服应力为至少1mPa或0.1Pa，在约0.1至约1倒秒的剪切速率下的剪切稀化指数小于0.5，并且其中所述组合物的粘度、屈服应力、弹性模量和光学澄清度基本不依赖于在约2至约14范围内的pH，并且其中流变状况如粘度和屈服应力在电解质如无机盐存在下协同增强。

[0038] 在再一方面中，所公开的技术的一个实施方案涉及包含交联非离子型两亲聚合物和至少一种表面活性剂的稠化水性组合物，其中所述两亲乳液聚合物由含有两亲性添加剂的单体混合物制备，其中所述聚合物的浓度为所述组合物的总重量的最多5重量%，并且所述至少一种表面活性剂为所述组合物的最多70重量%，所述组合物的屈服应力为至少1mPa或0.1Pa，在约0.1至约1倒秒的剪切速率下的剪切稀化指数小于0.5，并且其中在低pH有机

酸防腐剂存在下保持所述组合物的粘度、屈服应力、弹性模量和光学澄清度。

[0039] 所公开的技术的交联非离子型两亲聚合物组合物以及包含该非离子型两亲聚合物组合物和所述至少一种表面活性剂的稠化水性流体可以合适地包含、由或基本由本文所述的组分、要素和工艺描绘构成。本文中示例性公开的技术可以合适地在不存在本文中没有任何公开的任何要素的情况下实施。

[0040] 除非另行说明，本文中表达的所有百分比、份数和比率基于所公开的技术的组合物中包含的组分的总重量计。

[0041] 本文所用的术语“两亲聚合物”是指该聚合材料具有分开的亲水和疏水部分。“亲水”通常是指在分子内与水和其它极性分子相互作用的部分。“疏水”通常是指优先与油、脂肪或其它非极性分子而非水性介质相互作用的部分。

[0042] 本文所用的术语“亲水单体”是指基本水溶性的单体。“基本水溶性”是指在25℃下一方面在约3.5重量%的浓度下可溶于蒸馏(或相当的)水并且另一方面在约10重量%下可溶(在水+单体重量基础上计算)的材料。

[0043] 本文所用的术语“疏水单体”是指基本水不溶性单体。“基本水不溶性”是指在25℃下一方面在约3重量%的浓度下不溶于蒸馏(或相当的)水并且另一方面在约2.5重量%下不可溶(在水+单体重量基础上计算)的材料。

[0044] 本文所用的术语“非离子型”包括不含离子部分或可离子化部分(“不可离子化”)的单体、单体组合物或由单体组合物聚合而得的聚合物,和“基本非离子型”单体、单体组合物或由单体组合物聚合而得的聚合物。

[0045] 可离子化部分是可通过用酸或碱中和而离子化的任何基团。

[0046] 离子部分或离子化部分是已用酸或碱中和的任何部分。

[0047] “基本非离子型”是指该单体、单体组合物或由单体组合物聚合而得的聚合物含有一方面少于或等于15重量%,另一方面少于或等于10重量%,再一方面少于或等于5重量%,再一方面少于或等于3重量%,再一方面少于或等于1重量%,另一方面少于或等于0.5重量%,再另一方面少于或等于0.1重量%和再一方面少于或等于0.05重量%的可离子化和/或离子化部分。本领域普通技术人员会认识到,根据商业来源,一些非离子型单体可能含有残留量的具有离子特征或可离子化特征的单体。非离子型单体组合物中的含有离子部分或可离子化部分的残留单体的量可为特定非离子型单体的重量的0、0.05、0.5、1、2、3、4或5至15重量%。

[0048] 对本说明书而言,前缀“(甲基)丙烯酰”包括“丙烯酰”以及“甲基丙烯酰”。例如,术语“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0049] 附图简述

[0050] 图1是含有对比例1的交联非离子型两亲聚合物的在各种pH值下配制的表面活性剂制剂的透光率曲线(%T vs可见光的波长)。

[0051] 图2是比较含有对比例1和示例性实施例2的聚合物的表面活性剂制剂的漫反射率(%反射率vs可见光的波长)的曲线图。

[0052] 图3是比较含有对比例1和示例性实施例2至4的聚合物的表面活性剂制剂的透光率曲线(%T vs可见光的波长)的曲线图。

[0053] 示例性实施方案描述

[0054] 描述了根据所公开的技术的示例性实施方案。本文所述的示例性实施方案的各种修改、变通或变动如同公开的那样是本领域技术人员显而易见的。要理解的是,依赖于所公开的技术的教导并且这些教导借此推进该行业的所有这样的修改、变通或变动被认为在所公开的技术的范围和精神内。

[0055] 尽管已对所公开的技术的所选实施方案和方面表达了所公开的技术的组合物中可包含的各种组分和成分的重叠重量范围,但容易看出,所公开的组合物和聚合物组分中的各组分的具体量选自其公开的范围以调节各组分的量,以使该组合物或聚合物组分中所有组分的总和合计为100重量%。用量会随预期产品的用途和特征而变并且是本领域技术人员容易确定的。

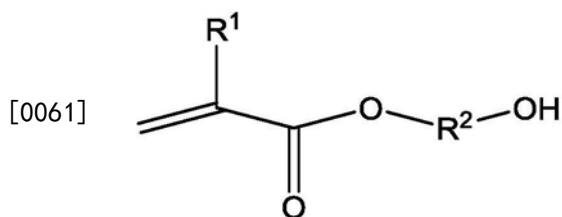
[0056] 已经意外地发现,如果在水中将某些化学交联的非离子型(或基本非离子型)两亲乳液聚合物与表面活性剂混合,获得在宽pH范围内具有优异剪切稀化和光学澄清度的高效屈服应力流体。已经确定,用两亲性交联剂交联和在聚合开始前将两亲性添加剂添加到可聚合单体混合物中为聚合物提供粒子的机械刚度与在水性表面活性剂介质中的膨胀之间的恰当平衡,以及包含它们的表面活性剂组合物的改进的澄清度性质。本技术的交联非离子型(或基本非离子型)两亲聚合物在水中表现出高表面活性剂活化溶胀,具有一方面至少2.5倍和另一方面至少2.7倍的粒径增加。此外,基于所公开的技术的聚合物的溶胀微凝胶在水性表面活性剂介质中彼此相互作用以产生具有高屈服应力和基本不依赖于pH的剪切稀化流动的软玻璃质材料(SGMs)。此外,已经意外地发现,该聚合物不仅保持包含它们的水性表面活性剂体系的流变状况(例如粘度和屈服值),还改进此类组合物的澄清度和浊度性质。

[0057] 两亲聚合物

[0058] 在所公开的技术的一个方面中,该交联非离子型两亲聚合物由含有可自由基聚合的不饱和的单体组分聚合而得。在一个实施方案中,可用于实施所公开的技术的交联非离子型两亲聚合物由包含下列成分的单体混合物制备:a)至少一种选自(甲基)丙烯酸 C_1 至 C_5 羟烷基酯的单体;b)至少一种选自(甲基)丙烯酸 C_1 至 C_5 烷基酯的单体;c)至少一种选自缔合单体、半疏水单体及其混合物的单体;d)至少一种多不饱和两亲交联单体;和e)两亲性添加剂,其中含有两亲性添加剂的可聚合单体混合物不含保护胶体和/或聚合型稳定剂。在一个实施方案中,该单体混合物在不含保护胶体和/或聚合型空间稳定剂的介质中聚合。

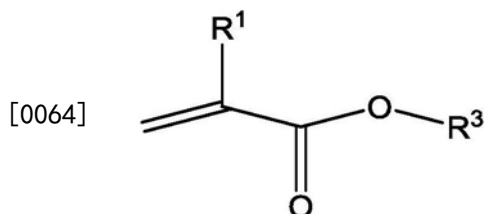
[0059] 在一个实施方案中,可用于实施所公开的技术的交联非离子型两亲聚合物由包含下列成分的单体混合物制备:a)至少一种选自甲基丙烯酸2-羟乙酯的单体;b)至少一种选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯及其混合物的单体;c)至少一种选自聚乙氧基化甲基丙烯酸鲸蜡硬脂醇酯、聚乙氧基化甲基丙烯酸二十二烷基酯及其混合物的单体;d)两亲交联单体;和e)两亲性添加剂,其中含有两亲性添加剂的所述可聚合单体混合物不含保护胶体和/或聚合型稳定剂。在一个实施方案中,该单体混合物在不含保护胶体和/或聚合型空间稳定剂的介质中聚合。

[0060] (甲基)丙烯酸羟基(C_1 - C_5)烷基酯在结构上可由下式表示:



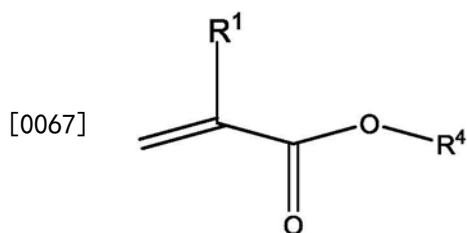
[0062] 其中 R^1 是氢或甲基且 R^2 是含有1至5个碳原子的二价亚烷基部分,其中该亚烷基部分任选可被一个或多个甲基取代。代表性的单体包括(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯及其混合物。

[0063] (甲基)丙烯酸酯(C_1 - C_5)烷基酯在结构上可由下式表示:



[0065] 其中 R^1 是氢或甲基且 R^3 是 C_1 至 C_5 烷基。代表性的单体包括但不限于(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯和(甲基)丙烯酸异丁酯及其混合物。

[0066] 在所公开的技术的一个方面中,该可聚合单体混合物任选含有下式所示的(甲基)丙烯酸长链烷基酯:



[0068] 其中 R^1 是氢或甲基且 R^4 是 C_6 至 C_{22} 烷基。式(IV)下的代表性的单体包括但不限于(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸酯癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯及其混合物。

[0069] 该可聚合单体混合物中使用的(甲基)丙烯酸长链烷基酯的量为一方面约0或1至约15重量%,另一方面约2至约10重量%,另一方面约3至约6重量%,基于该混合物中的可聚合单不饱和单体的总重量计。

[0070] 所公开的技术的缔合单体具有用于与所公开的技术的其它单体加聚的烯属不饱和和端基部分(i);用于赋予产物聚合物选择性亲水和/或疏水性质的聚氧化烯中段部分(ii)和用于为聚合物提供选择性疏水性质的疏水端基部分(iii)。

[0071] 提供烯属不饱和端基的部分(i)可以是衍生自 α,β -烯属不饱和单羧酸的残基。或者,缔合单体的部分(i)可以是衍生自烯丙醚或乙烯醚的残基;如美国再公告专利No.33,156或美国专利No.5,294,692中公开的非离子乙烯基取代的氨基单体;或如美国专利No.5,011,978中公开的乙烯基取代的脒反应产物;各自的相关公开内容经此引用并入本文。

[0072] 中段部分(ii)是一方面约2至约150个,另一方面约10至约120个,再一方面约15至约60个重复 C_2-C_4 环氧烷单元的聚氧化烯链段。中段部分(ii)包括包含一方面约2至约150个,另一方面约5至约120个,再一方面约10至约60个环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷单元(以环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷单元的无规或嵌段序列排列)的聚氧乙烯、聚氧丙烯和聚氧乙炔链段及其组合。

[0073] 缔合单体的疏水端基部分(iii)是属于下列烃类别之一的烃部分: C_8-C_{30} 直链烷基、 C_8-C_{30} 支链烷基、 C_8-C_{30} 碳环烷基、 C_2-C_{30} 烷基取代的苯基、芳烷基取代的苯基和芳基取代的 C_2-C_{30} 烷基。

[0074] 缔合单体的合适的疏水端基部分(iii)的非限制性实例是具有约8至约30个碳原子的直链或支链烷基,如辛基(C_8)、异辛基(支链 C_8)、癸基(C_{10})、十二烷基(C_{12})、十四烷基(C_{14})、十六烷基(C_{16})、鲸蜡硬脂基($C_{16}-C_{18}$)、十八烷基(C_{18})、异十八烷基(支链 C_{18})、二十烷基(C_{20})、二十二烷基(C_{22})、二十四烷基(C_{24})、二十六烷基(C_{26})、二十八烷基(C_{28})、三十烷基(C_{30})等。

[0075] 衍生自天然来源的具有约8至约30个碳原子的直链和支链烷基的实例包括但不限于衍生自氢化花生油、大豆油和芥花籽油(都主要是 C_{18})、氢化牛脂油($C_{16}-C_{18}$)等;和氢化 $C_{10}-C_{30}$ 萜烯醇,如氢化香叶醇(支链 C_{10})、氢化法呢醇(支链 C_{15})、氢化植醇(支链 C_{20})等的烷基。

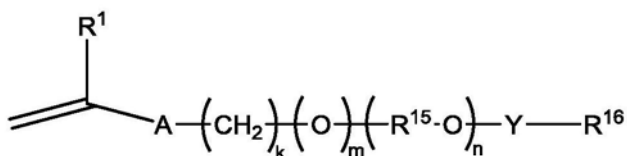
[0076] 合适的 C_2-C_{30} 烷基取代的苯基的非限制性实例包括辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、十二烷基苯基、十六烷基苯基、十八烷基苯基、异辛基苯基、仲丁基苯基等。

[0077] 示例性的芳基取代的 C_2-C_{40} 烷基包括但不限于苯乙烯基(例如2-苯基乙基)、二苯乙烯基(例如2,4-二苯基丁基)、三苯乙烯基(例如2,4,6-三苯基己基)、4-苯基丁基、2-甲基-2-苯基乙基、三苯乙烯基苯酚基等。

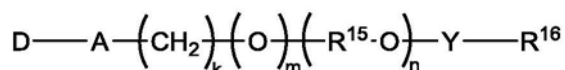
[0078] 合适的 C_8-C_{30} 碳环烷基包括但不限于衍生自来自动物来源的甾醇,如胆固醇、羊毛甾醇、7-脱氢胆固醇等;来自植物来源的甾醇,如植物甾醇、豆甾醇、菜油甾醇等;和来自酵母来源的甾醇,如麦角甾醇、酵母甾醇等的基团。可用于所公开的技术的其它碳环烷基疏水端基包括但不限于环辛基、环十二烷基、金刚烷基、十氢萘基和衍生自天然碳环材料,如蒎烯、氢化视黄醇、樟脑、异冰片醇等的基团。

[0079] 可用的缔合单体可通过本领域中已知的任何方法制备。参见例如,授予Chang等人的美国专利No.4,421,902;授予Sonnabend的No.4,384,096;授予Shay等人的No.4,514,552;授予Ruffner等人的No.4,600,761;授予Ruffner的No.4,616,074;授予Barron等人的No.5,294,692;授予Jenkins等人的No.5,292,843;授予Robinson的No.5,770,760;和授予Wilkerson,III等人的No.5,412,142;它们的相关公开内容经此引用并入本文。

[0080] 在一个方面中,示例性的缔合单体包括下式所示的那些:

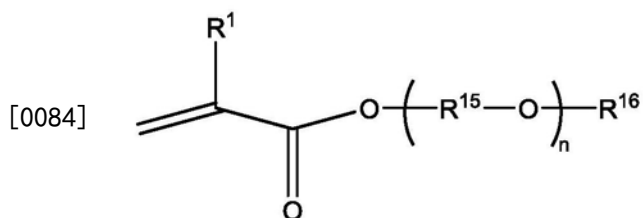


[0081]



[0082] 其中 R^1 是氢或甲基；A是 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ ；Ar是二价亚芳基(例如亚苯基)；E是H或甲基；z是0或1；k是约0至约30的整数，且m是0或1，条件是当k是0时，m是0，且当k是1至约30时，m是1；D代表乙烯基或烯丙基部分； $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ 是聚氧化烯部分，其可以是 C_2 - C_4 氧化烯单元的均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物， R^{15} 是选自 C_2H_4 、 C_3H_6 或 C_4H_8 及其组合的二价亚烷基部分；且n是一方面约2至约150，另一方面约10至约120，再一方面约15至约60的整数；Y是 $-\text{R}^{15}\text{O}-$ 、 $-\text{R}^{15}\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{R}^{15}\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$ ； R^{16} 是选自 C_8 - C_{30} 直链烷基、 C_8 - C_{30} 支链烷基、 C_8 - C_{30} 碳环烷基、 C_2 - C_{30} 烷基取代的苯基、芳烷基取代的苯基和芳基取代的 C_2 - C_{30} 烷基的取代或未取代烷基；其中 R^{16} 烷基、芳基、苯基任选包含一个或多个选自羟基、烷氧基、苄基、苯乙基和卤素基团的取代基。

[0083] 在一个方面中，疏水改性的缔合单体是下式所示的具有含8至30个碳原子的疏水基团的烷氧化化(甲基)丙烯酸酯：



[0084]

[0085] 其中 R^1 是氢或甲基； R^{15} 是独立地选自 C_2H_4 、 C_3H_6 和 C_4H_8 的二价亚烷基部分，且n代表一方面约2至约150，另一方面约5至约120，再一方面约10至约60的整数， $(\text{R}^{15}-\text{O})$ 可以以无规或嵌段构型排列； R^{16} 是选自 C_8 - C_{30} 直链烷基、 C_8 - C_{30} 支链烷基、 C_8 - C_{30} 碳环烷基、 C_2 - C_{30} 烷基取代的苯基和芳基取代的 C_2 - C_{30} 烷基的取代或未取代烷基。

[0086] 代表性的缔合单体包括聚乙氧化化甲基丙烯酸十二烷基酯(LEM)、聚乙氧化化甲基丙烯酸十六烷基酯(CEM)、聚乙氧化化甲基丙烯酸鲸蜡硬脂醇酯(CSEM)、聚乙氧化化(甲基)丙烯酸十八烷基酯、聚乙氧化化(甲基)丙烯酸二十烷基酯、聚乙氧化化甲基丙烯酸二十二烷基酯(BEM)、聚乙氧化化(甲基)丙烯酸二十六烷基酯、聚乙氧化化(甲基)丙烯酸二十八烷基酯、聚乙氧化化(甲基)丙烯酸三十烷基酯、聚乙氧化化(甲基)丙烯酸苯酯、聚乙氧化化(甲基)丙烯酸壬基苯酯、聚氧乙烯甲基丙烯酸 ω -三苯乙基苯酯，其中该单体的聚乙氧化化部分含有一方面约2至约150个环氧乙烷单元，另一方面约5至约120个，再一方面约10至约60个，再一方面10至40个，又一方面15至30个；聚乙二醇(8)聚丙二醇(6)(甲基)丙烯酸辛氧基酯、聚乙二醇(6)聚丙二醇(6)(甲基)丙烯酸苯氧基酯和聚乙二醇聚丙二醇(甲基)丙烯

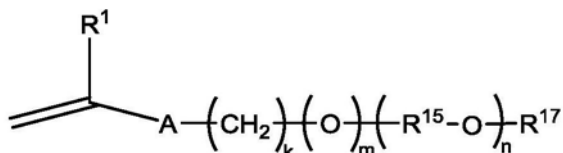
酸壬基苯氧基酯。

[0087] 所公开的技术的半疏水单体在结构上类似于上述缔合单体,但具有基本非疏水的端基部分。该半疏水单体具有用于与所公开的技术的其它单体加聚的烯属不饱和端基部分(i);用于赋予产物聚合物选择性亲水和/或疏水性质的聚氧化烯中段部分(ii)和半疏水端基部分(iii)。提供用于加聚的乙烯基或其它烯属不饱和端基的不饱和端基部分(i)优选衍生自 α,β -烯属不饱和单羧酸。或者,端基部分(i)可衍生自烯丙醚残基、乙烯醚残基或非离子氨基酯单体残基。

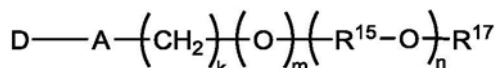
[0088] 聚氧化烯中段(ii)具体包含与上述缔合单体的聚氧化烯部分基本类似的聚氧化烯链段。在一个方面中,该聚氧化烯部分(ii)包括包含一方面约2至约150个,另一方面约5至约120个,再一方面约10至约60个环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷单元(以无规或嵌段序列排列)的聚氧乙烯、聚氧丙烯和/或聚氧丁烯单元。

[0089] 任选地,在所公开的技术的两亲聚合物的制备中可以使用至少一种半疏水单体。半疏水单体在结构上类似于缔合单体,但具有选自羟基或含有1至4个碳原子的部分的基本非疏水端基。

[0090] 在一个方面中,半疏水单体可由下式表示:

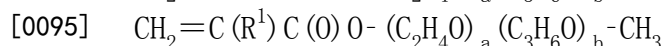
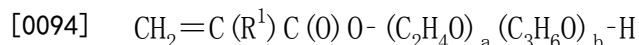


[0091]



[0092] 其中 R^1 是氢或甲基;A是 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$;Ar是二价亚芳基(例如亚苯基);E是H或甲基;z是0或1;k是约0至约30的整数,且m是0或1,条件是当k是0时,m是0,且当k是1至约30时,m是1; $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ 是聚氧化烯部分,其可以是 C_2 - C_4 氧化烯单元的均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物, R^{15} 是选自 C_2H_4 、 C_3H_6 或 C_4H_8 及其组合的二价亚烷基部分;且n是一方面约2至约150,另一方面约5至约120,再一方面约10至约60的整数; R^{17} 选自氢和直链或支链 C_1 - C_4 烷基(例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基);且D代表乙烯基或烯丙基部分。

[0093] 在一个方面中,半疏水单体可由下式表示:



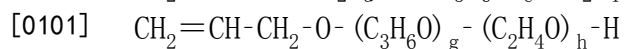
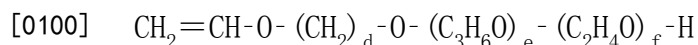
[0096] 其中 R^1 是氢或甲基,且“a”是一方面0或2至约120,另一方面约5至约45,再一方面约10至约25的整数,且“b”是一方面约0或2至约120,另一方面约5至约45,再一方面约10至约25的整数,条件是“a”和“b”不可以同时为0。

[0097] 半疏水单体的实例包括可以产品名 **Blemmer**[®] PE-90 (R^1 =甲基a=2,b=0)、PE-

200 (R^1 =甲基, $a=4.5$, $b=0$) 和 PE-350 (R^1 =甲基, $a=8$, $b=0$) 获得的聚乙二醇甲基丙烯酸酯; 可以产品名 **Blemmer**[®] PP-1000 (R^1 =甲基, $b=4-6$, $a=0$)、PP-500 (R^1 =甲基, $a=0$, $b=9$)、PP-800 (R^1 =甲基, $a=0$, $b=13$) 获得的聚丙二醇甲基丙烯酸酯; 可以产品名 **Blemmer**[®] 50PEP-300 (R^1 =甲基, $a=3.5$, $b=2.5$)、70PEP-350B (R^1 =甲基, $a=5$, $b=2$) 获得的聚乙二醇聚丙二醇甲基丙烯酸酯; 可以产品名 **Blemmer**[®] AE-90 (R^1 =氢, $a=2$, $b=0$)、AE-200 (R^1 =氢, $a=2$, $b=4.5$)、AE-400 (R^1 =氢, $a=10$, $b=0$) 获得的聚乙二醇丙烯酸酯; 可以产品名 **Blemmer**[®] AP-150 (R^1 =氢, $a=0$, $b=3$)、AP-400 (R^1 =氢, $a=0$, $b=6$)、AP-550 (R^1 =氢, $a=0$, $b=9$) 获得的聚丙二醇丙烯酸酯。**Blemmer**[®] 是 NOF Corporation, Tokyo, Japan 的商标。

[0098] 半疏水单体的另外的实例包括可以产品名 **Visiomer**[®] MPEG 750MA W (R^1 =甲基, $a=17$, $b=0$)、MPEG 1005MA W (R^1 =甲基, $a=22$, $b=0$)、MPEG 2005MA W (R^1 =甲基, $a=45$, $b=0$) 和 MPEG 5005MA W (R^1 =甲基, $a=113$, $b=0$) 获自 Evonik **Röhm** GmbH, Darmstadt, Germany; 以 **Bisomer**[®] MPEG 350MA (R^1 =甲基, $a=8$, $b=0$) 和 MPEG550MA (R^1 =甲基, $a=12$, $b=0$) 获自 GEO Specialty Chemicals, Ambler PA; 以 **Blemmer**[®] PME-100 (R^1 =甲基, $a=2$, $b=0$)、PME-200 (R^1 =甲基, $a=4$, $b=0$)、PME400 (R^1 =甲基, $a=9$, $b=0$)、PME-1000 (R^1 =甲基, $a=23$, $b=0$)、PME-4000 (R^1 =甲基, $a=90$, $b=0$) 获得的甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯。

[0099] 在一个方面中, 半疏水单体可由下式表示:



[0102] 其中 d 是 2、3 或 4 的整数; e 是一方面约 1 至约 10, 另一方面约 2 至约 8, 再一方面约 3 至约 7 的整数; f 是一方面约 5 至约 50, 另一方面约 8 至约 40, 再一方面约 10 至约 30 的整数; g 是一方面 1 至约 10, 另一方面约 2 至约 8, 再一方面约 3 至约 7 的整数; 且 h 是一方面约 5 至约 50, 另一方面约 8 至约 40 的整数; e 、 f 、 g 和 h 可以是 0, 条件是 e 和 f 不可以同时为 0, 且 g 和 h 不可以同时为 0。

[0103] 半疏水单体可以以 Clariant Corporation 出售的商品名 **Emulsogen**[®] R109、R208、R307、RAL109、RAL208 和 RAL307; Bimax, Inc. 出售的 BX-AA-E5P5; 及其组合购得。**EMULSOGEN**[®] R109 是具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 的无规乙氧基化/丙氧基化 1,4-丁二醇乙烯醚; **Emulsogen**[®] R208 是具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ 的无规乙氧基化/丙氧基化 1,4-丁二醇乙烯醚; **Emulsogen**[®] R307 是具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ 的无规乙氧基化/丙氧基化 1,4-丁二醇乙烯醚; **Emulsogen**[®] RAL109 是具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 的无规乙氧基化/丙氧基化烯丙醚; **Emulsogen**[®] RAL208 是具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ 的无规乙氧基化/丙氧基化烯丙醚; **Emulsogen**[®] RAL307 是具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ 的无规乙氧基化/丙氧基化烯丙醚; 且 BX-AA-E5P5 是具有经验式 $\text{CH}_2=$

$\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$ 的无规乙氧基化/丙氧基化烯丙醚。

[0104] 在所公开的技术的缔合和半疏水单体中,这些单体中所含的聚氧化烯中段部分可用于调节包含它们的聚合物的亲水性和/或疏水性。例如,富含环氧乙烷部分的中段部分更亲水,而富含环氧丙烷部分的中段部分更疏水。通过调节这些单体中存在的环氧乙烷/环氧丙烷部分的相对量,可以按需要调节包含这些单体的聚合物的亲水和疏水性质。

[0105] 用于制备所公开的技术的聚合物的缔合和/或半疏水单体的量可广泛变化并尤其取决于该聚合物中所需的最终流变和美观性质。当使用时,该单体反应混合物含有基于总单体重量计一方面约0.01至约15重量%,另一方面约0.1重量%至约10重量%,再一方面约0.5至约8重量%,再一方面约1、2或3至约5重量%的量的选自上文公开的缔合和/或半疏水单体的一种或多种单体。

[0106] 可离子化单体

[0107] 在所公开的技术的一个方面中,所公开的技术的交联非离子型两亲聚合物组合物可由包括基于总单体重量计一方面约0至约15.0重量%,另一方面约0.1至约15重量%,再一方面约0.5至约10重量%,再一方面约1至约8重量%,又一方面约2或3至约5重量%的可离子化和/或离子化单体的单体组合物聚合而得,只要不会有害地影响包含所公开的技术的聚合物的屈服应力流体的屈服应力值或澄清度(即该流体的屈服应力值不会降到1mPa或0.001Pa以下)。

[0108] 在另一方面中,所公开的技术的两亲聚合物组合物可由包含基于总单体重量计一方面少于3重量%,再一方面少于1重量%,再一方面少于0.5重量%,另一方面少于0.1重量%,再一方面少于0.05重量%的可离子化和/或离子化部分的单体组合物聚合而得。

[0109] 可离子化单体包括具有碱可中和部分的单体和具有酸可中和部分的单体。碱可中和单体包括含有3至5个碳原子的烯属不饱和单羧酸和二羧酸和它们的盐和它们的酐。实例包括(甲基)丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐及其组合。其它酸性单体包括苯乙烯磺酸、丙烯酰氨基甲基丙磺酸(**AMPS**[®]单体)、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸;及其盐。

[0110] 酸可中和单体包括含有能在添加酸时形成盐或季化部分的碱性氮原子的烯属不饱和单体。例如,这些单体包括乙烯基吡啶、乙烯基哌啶、乙烯基咪唑、乙烯基甲基咪唑、(甲基)丙烯酸二甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、二乙基氨基甲基(甲基)丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基新戊酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基丙酯和(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯。

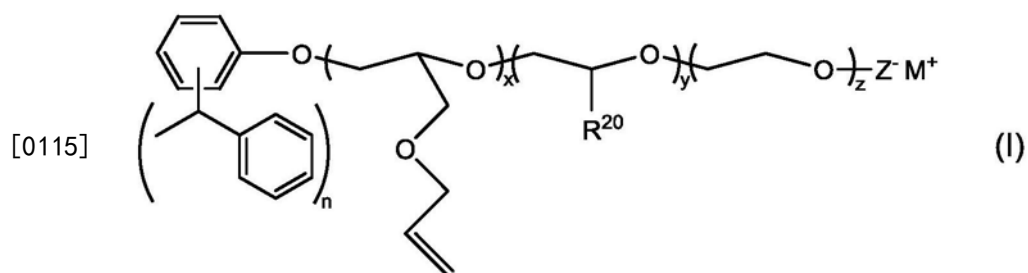
[0111] 交联单体

[0112] 该交联单体是两亲性交联剂。利用两亲性交联剂将共价交联聚合到两亲聚合物骨架中。在一些情况下,常规交联剂可影响微凝胶粒子在含表面活性剂的流体中的体积膨胀或溶胀。例如,高含量的常规交联剂可提供高屈服应力,但微凝胶的有限膨胀会造成不合意地高的聚合物用量和低光学澄清度。另一方面,低含量的常规交联剂可以产生高光学澄清度但低屈服应力。希望聚合物微凝胶在保持理想屈服应力的同时实现最大溶胀,并已经发现,代替或联合常规交联剂使用两亲性交联剂刚好可提供这些益处。此外,已经发现,两亲性交联剂容易反应到两亲聚合物中。通常,常规交联剂需要某些加工技术,如分段才能实现光学澄清度和屈服应力的适当平衡。相反,已经发现,两亲性交联剂可简单地在单阶段中与

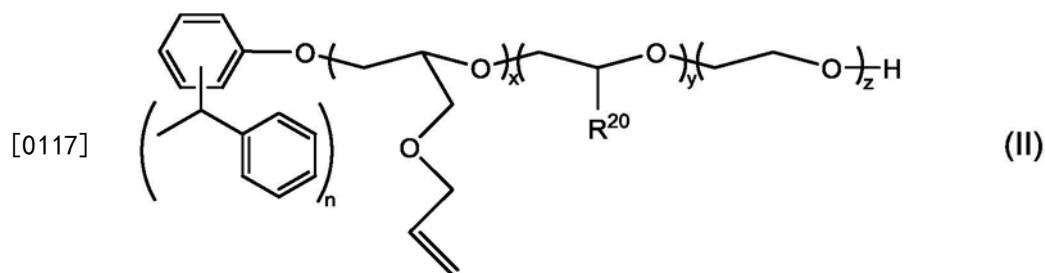
单体混合物一起添加。

[0113] 两亲性交联剂是本领域中已知作为反应性表面活性剂的一个化合物亚类。反应性表面活性剂是含有至少一个反应性部分以使它们可共价连接到聚合物粒子表面上的表面活性剂(surface acting agents)。通过连接到粒子上,由于表面活性剂耐受从粒子表面解吸,反应性表面活性剂可改进胶乳粒子的胶体稳定性。本领域中的反应性表面活性剂通常只有或只需要一个反应性部分来防止这样的解吸。

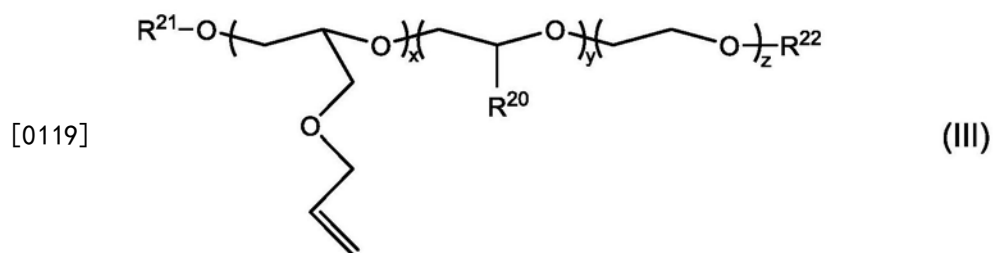
[0114] 在一个方面中,适用于本技术的示例性两亲性交联剂可包括,但不限于,下式所示的化合物,如US 2013/0047892 (2013年2月28日公开,授予Palmer, Jr.等人)中公开的那些:



[0116] 其中 $R^{20} = \text{CH}_3$ 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 或 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$; $n = 1, 2$ 或 3 ; x 是 $2-10$, y 是 $0-200$, z 是 $4-200$, 更优选约 5 至 60 , 最优选约 5 至 40 ; Z 可以是 SO_3^- 或 PO_3^{2-} , 且 M^+ 是 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 或链烷醇胺, 例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺;



[0118] 其中 $R^{20} = \text{CH}_3$ 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 或 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$; $n = 1, 2, 3$; x 是 $2-10$, y 是 $0-200$, z 是 $4-200$, 更优选约 5 至 60 , 最优选约 5 至 40 ;

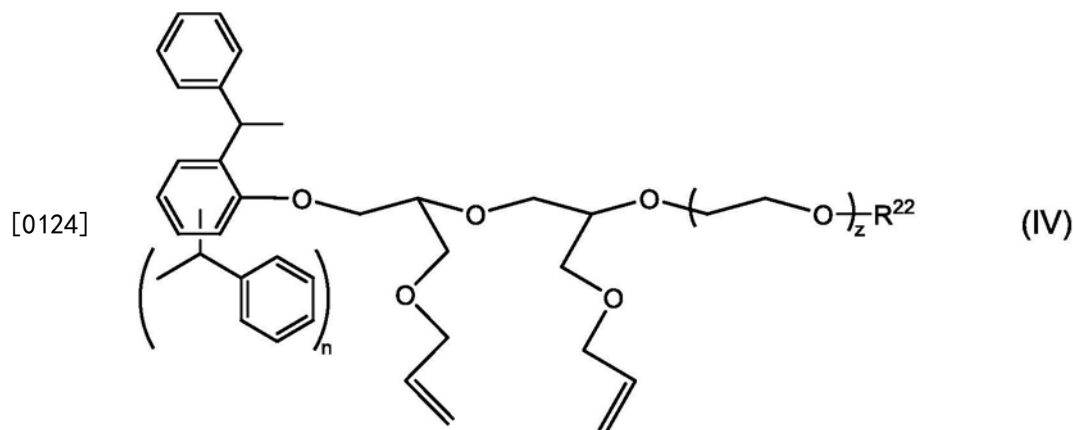


[0120] 其中 R^{21} 是 C_{10-24} 烷基、烷芳基、烯基或环烷基, $R^{20} = \text{CH}_3$ 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 或 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$; x 是 $2-10$, y 是 $0-200$, z 是 $4-200$, 更优选约 5 至 60 , 最优选约 5 至 40 ; 且 R^{22} 是 H 或 Z^-M^+Z 可以是 SO_3^- 或 PO_3^{2-} , 且 M^+ 是 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 或链烷醇胺, 例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。

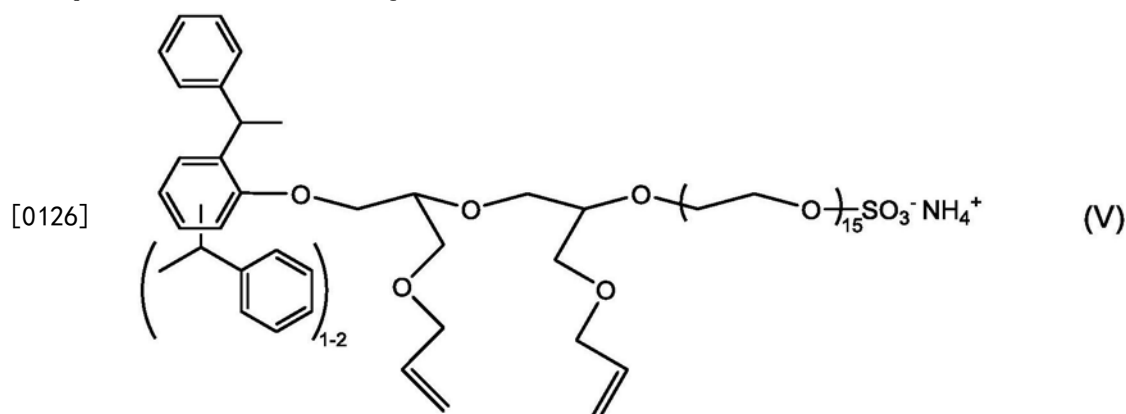
[0121] 在一个实施方案中, 该两亲性交联剂可以用于制备所公开的技术的非离子型两亲聚合物的单不饱和单体的总重量的一方面约 0.01 至约 3 重量%, 另一方面约 0.05 至约 0.1 重量%, 再一方面约 0.1 至约 0.9 重量%的量使用。换言之, 可基于相对于每 100 重量份(100% 活性材料)用于制备所公开的技术的聚合物的总单不饱和单体计的重量份(100% 活性材料)计算两亲性交联剂和/或下文论述的常规交联单体的量。

[0122] 在另一实施方案中,该两亲性交联剂可含有平均约1.5或2个不饱和部分并可以基于100重量份用于制备所公开的技术的非离子型两亲聚合物的单不饱和单体计一方面约0.01至约3重量份,另一方面约0.02至约1重量份,再一方面约0.05至约0.9重量份,又一方面约0.075至约0.5重量份,另一方面约0.1至约0.15重量份的量使用。

[0123] 在一个方面中,该两亲性交联剂选自式(III)、(IV)或(V)的化合物。



[0125] 其中n是1或2;z是一方面4至40,另一方面5至38,再一方面10至20;且R₄是H、SO₃⁻M⁺或PO₃⁻²M⁺,且M选自Na、K和NH₄。



[0127] 符合式(I)、(II)、(III)、(IV)和(V)的上述两亲性交联剂公开在美国专利申请公开No.US 2014/0114006中,其公开内容经此引用并入本文,并可以以E-Sperse™ RS Series商品名(例如产品名RS-1617、RS-1618、RS-1684)购自Ethox Chemicals,LLC。

[0128] 在一个实施方案中,该交联单体可包括两亲性交联剂和常规交联剂的组合。这些是相对低分子量的多不饱和化合物(小于300道尔顿)。在一个方面中,常规交联剂是含有至少2个不饱和部分的多不饱和化合物。在另一方面中,常规交联剂含有至少3个不饱和部分。示例性的多不饱和化合物包括二(甲基)丙烯酸酯化合物,如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2'-双(4-(丙烯酰氧基-丙氧基苯基)丙烷和2,2'-双(4-(丙烯酰氧基二乙氧基-苯基)丙烷;三(甲基)丙烯酸酯化合物,如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯和四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯;四(甲基)丙烯酸酯化合物,如二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯;六(甲基)丙烯酸酯化合物,如二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯;

烯丙基化合物,如(甲基)丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯和马来酸二烯丙酯;具有每分子2至8个烯丙基的蔗糖的聚烯丙醚、季戊四醇的聚烯丙醚,如季戊四醇二烯丙醚、季戊四醇三烯丙醚和季戊四醇四烯丙醚及其组合;三羟甲基丙烷的聚烯丙醚,如三羟甲基丙烷二烯丙醚、三羟甲基丙烷三烯丙醚及其组合。其它合适的多不饱和化合物包括二乙烯基二醇、二乙烯基苯和亚甲基双丙烯酰胺。

[0129] 在另一方面中,合适的多不饱和单体可通过由环氧乙烷或环氧丙烷或其组合制成的多元醇与不饱和酐,如马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐的酯化反应或与不饱和异氰酸酯,如3-异丙烯基- α - α -二甲基苯异氰酸酯的加成反应合成。

[0130] 也可使用两种或更多种上述多不饱和化合物的混合物交联该非离子型两亲聚合物。在一个方面中,常规不饱和交联单体的混合物含有平均2个不饱和部分。在另一方面中,常规交联剂的混合物含有平均2.5个不饱和部分。在再一方面中,常规交联剂的混合物含有平均约3个不饱和部分。在再一方面中,常规交联剂的混合物含有平均约3.5个不饱和部分。

[0131] 在一个实施方案中,常规交联剂组分可以基于100重量份用于制备所公开的技术的非离子型两亲聚合物的单不饱和单体计一方面约0.01至约1重量份,另一方面约0.05至约0.75重量份,再一方面约0.1至约0.5重量份的量使用。

[0132] 在所公开的技术的另一实施方案中,常规交联剂组分含有平均约3个不饱和部分并可以基于100重量份用于制备所公开的技术的非离子型两亲聚合物的单不饱和单体计一方面约0.01至约0.3重量份,另一方面约0.02至约0.25重量份,再一方面约0.05至约0.2重量份,再一方面约0.075至约0.175重量份和另一方面约0.1至约0.15重量份的量使用。

[0133] 在一个方面中,常规交联剂选自三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三烯丙醚和具有每分子3个烯丙基的蔗糖的聚烯丙醚。

[0134] 在另一方面中,该非离子型两亲聚合物可用常规交联剂和两亲性交联剂的组合交联。常规交联剂和两亲性交联剂可以基于100重量份用于制备所公开的技术的非离子型两亲聚合物的单不饱和单体计一方面约0.01至约1重量%,另一方面约0.05至约0.75重量%,再一方面约0.1至约0.5重量%的总量使用。

[0135] 在另一实施方案中,常规交联剂和两亲性交联剂的组合可含有平均约2或3个不饱和部分并可以基于100重量份用于制备所公开的技术的非离子型两亲聚合物的单不饱和单体计一方面约0.01至约2重量份,另一方面约0.02至约0.3重量份,再一方面约0.05至约0.2重量份,又一方面约0.075至约0.175重量份和另一方面约0.1至约0.15重量份的量使用。

[0136] 在一个方面中,常规交联剂和两亲性交联剂的组合可包括选自三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三烯丙醚和具有每分子3个烯丙基的蔗糖的聚烯丙醚及其组合的常规交联剂和选自式(III)、(V)的化合物及其组合的两亲性交联剂。

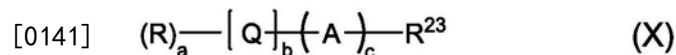
[0137] 两亲性添加剂

[0138] 根据本技术的一个方面,在将单体混合物引入聚合介质之前将两亲性添加剂混入含两亲性交联剂的可聚合单体混合物中。单体混合物(分散相)以及聚合介质(连续相)都不含保护胶体,例如W0 2015/095286和W02016/100183中例举的聚(乙二醇)和聚(乙酸乙烯酯),和/或聚合型空间稳定剂。已经令人惊讶地发现,通过将两亲性添加剂与可聚合单体混

合物混合并从乳液聚合介质中除去保护胶体,改进含所得聚合物产物的表面活性剂组合物的澄清度和浊度性质。

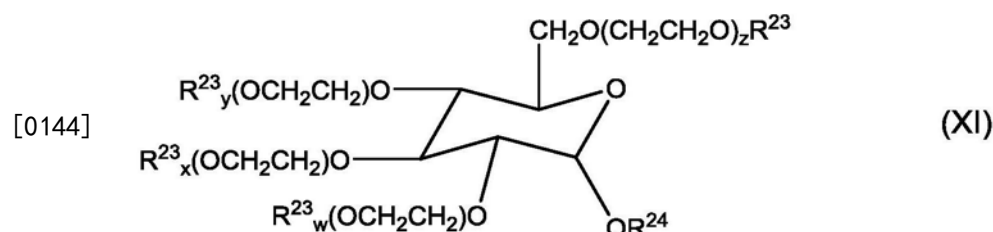
[0139] 本技术的两亲性添加剂是非离子的并含有至少一个亲水链段和至少两个疏水链段。

[0140] 在一个实施方案中,本技术的两亲性添加剂由下式表示:



[0142] 其中Q代表多元醇残基;A代表聚(乙二醇)残基;R选自饱和和不饱和 C_{10} 至 C_{22} 酰基和聚(丙二醇)残基; R^{23} 独立地选自H、饱和和不饱和 C_{10} 至 C_{22} 酰基和聚(丙二醇)残基;a是0或1;b是0或1;且c是1至4的数值;条件是当b是0时,a和c是1,且当b是1时,a是0且 R^{23} 不是聚(丙二醇)残基。

[0143] 在所公开的技术的一个方面中,该两亲性添加剂是下式所示的聚乙氧基化烷基葡萄糖苷酯:

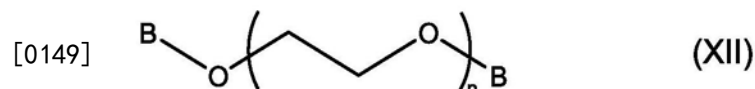


[0145] 其中 R^{23} 独立地选自H和饱和和不饱和 C_{10} - C_{22} 酰基; R^{24} 选自 C_1 - C_{10} 烷基;且 $w+x+y+z$ 之和为一方面约60至约150,另一方面约80至约135,再一方面约90至约125,又一方面约100至约120;条件是最多两个 R^{23} 可同时为H。

[0146] 在一个方面中, R^{23} 是月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、异硬脂酸、油酸、蓖麻油酸、异油酸、亚油酸(α 和 γ)、花生酸、山嵛酸及其混合物的酰基残基且 R^{25} 是甲基。

[0147] 合适的聚乙氧基化烷基葡萄糖苷酯可以商品名Glucamate™ LT (INCI名:PEG-120甲基葡萄糖三油酸酯(和)丙二醇(和)水)、Glucamate™ VLT (INCI名:PEG-120甲基葡萄糖三油酸酯(和)丙二醇)和Glucamate™ DOE-120 (INCI名:PEG-120甲基葡萄糖二油酸酯)购得。

[0148] 在所公开的技术的一个方面中,该两亲性添加剂选自聚(乙二醇)二酯,其中聚(乙二醇)(PEG)用饱和和不饱和 C_{10} 至 C_{22} 脂肪酸酯化,由下式表示:

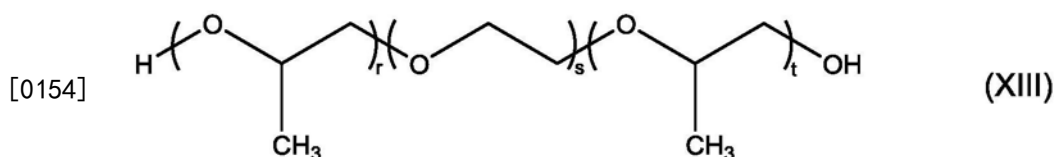


[0150] 其中B独立地选自饱和和不饱和 C_{10} 至 C_{22} 酰基;且n为一方面约10至约120,另一方面约12至约110,再一方面约15至约100。

[0151] 在一个方面中,B是月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、异硬脂酸、油酸、蓖麻油酸、异油酸、亚油酸(α 和 γ)、花生酸、山嵛酸及其混合物的酰基残基。

[0152] 示例性的PEG二酯包括但不限于PEG-400、PEG-600、PEG-1000、PEG-2000和PEG-4000的月桂酸酯、棕榈酸酯、棕榈油酸酯、硬脂酸酯、异硬脂酸酯和油酸酯二酯。

[0153] 在所公开的技术的一个方面中,该两亲性添加剂是下式所示的聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段共聚物:



[0155] 其中 $r=t$ 并且为一方面约5至约20,另一方面约6至约15,再一方面约8至约14;且 s 为一方面约20至约30,另一方面约21至约27,再一方面约23至约25。

[0156] 在一个方面中,聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段共聚物具有约1500至约3500Da的数均分子量。

[0157] 聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段共聚物含有一方面约35至约60,另一方面约40至约55重量%,再一方面约45至约50重量%的聚(乙二醇)。合适的聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段共聚物可由BASF Corporation, Florham Park, NJ以PluronicTM10R5和PluronicTM17R4商品名出售。

[0158] 与可聚合单体混合物混合的两亲性添加剂的量为基于100重量份用于制备所公开的技术的非离子型两亲聚合物的单不饱和单体计一方面约1至约15重量份,另一方面约2至约10重量份,再一方面约3至约6重量份。两亲聚合物合成

[0159] 所公开的技术的交联非离子型两亲聚合物可以使用常规自由基乳液聚合技术制造。该聚合法在惰性气氛如氮气下在不存在氧气的情况下进行。该聚合可以在合适的溶剂体系,如水中进行。可以使用次要量的烃溶剂、有机溶剂及其混合物。通过导致生成合适的自由基的任何手段引发聚合反应。可以使用热衍生自由基,其中由过氧化物、氢过氧化物、过硫酸盐、过碳酸盐、过氧酯、过氧化氢和偶氮化合物的热均裂生成自由基物类。根据用于聚合反应的溶剂体系,引发剂可以是水溶性或水不溶性的。

[0160] 引发剂化合物可以以干聚合物总重量的一方面最多30重量%,另一方面0.01至10重量%,再一方面0.2至3重量%的量使用。

[0161] 示例性自由基水溶性引发剂包括,但不限于,无机过硫酸盐化合物,如过硫酸铵、过硫酸钾和过硫酸钠;过氧化物,如过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰和过氧化月桂酰;有机氢过氧化物,如氢过氧化枯烯和氢过氧化叔丁基;有机过酸,如过乙酸,和水溶性偶氮化合物,如在烷基上具有水增溶取代基的2,2'-偶氮双(叔烷基)化合物。示例性自由基油溶性化合物包括,但不限于2,2'-偶氮二异丁腈等。过氧化物和过酸可任选用还原剂,如亚硫酸氢钠、钠甲醛、或抗坏血酸、过渡金属、胂等活化。

[0162] 在一个方面中,偶氮聚合催化剂包括可获自DuPont的**Vazo**[®]自由基聚合引发剂,如**Vazo**[®]44(2,2'-偶氮双(2-(4,5-二氢咪唑基)丙烷)、**Vazo**[®]56(2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)二盐酸盐)、**Vazo**[®]67(2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈))和**Vazo**[®]68(4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸))。

[0163] 任选地,可以使用用作聚合引发剂的已知氧化还原引发剂体系。这样的氧化还原引发剂体系包括氧化剂(引发剂)和还原剂。合适的氧化剂包括例如过氧化氢、过氧化钠、过氧化钾、氢过氧化叔丁基、氢过氧化叔戊基、氢过氧化枯烯、过硼酸钠、过磷酸及其盐、高锰酸钾和过二硫酸的铵或碱金属盐,通常以干聚合物重量的0.01重量%至3.0重量%的含量使用。合适的还原剂包括,例如,含硫酸的碱金属和铵盐,如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫代硫酸钠、次硫酸钠(hydrosulfite)、硫化钠、氢硫化钠或连二亚硫酸钠、甲二亚磺酸

(formadinesulfinic acid)、羟基甲磺酸、丙酮亚硫酸氢盐、胺,如乙醇胺、乙醇酸、水合乙醛酸、抗坏血酸、异抗坏血酸、乳酸、甘油酸、苹果酸、2-羟基-2-磺化(sulfinato)乙酸、酒石酸和上述酸的盐,通常以干聚合物重量的0.01重量%至3.0重量%的含量使用。在一个方面中,可以使用过氧二硫酸盐与碱金属或铵亚硫酸氢盐的组合,例如过氧二硫酸铵和亚硫酸氢铵。在另一方面中,可以使用含过氧化氢的化合物(氢过氧化叔丁基)作为氧化剂与抗坏血酸或异抗坏血酸作为还原剂的组合。含过氧化物的化合物与还原剂的比率在30:1至0.05:1的范围内。

[0164] 该聚合反应可以在一方面20至200℃,另一方面50至150℃,再一方面60至100℃的温度下进行。

[0165] 在一个方面中,该聚合可在链转移剂存在下进行。合适的链转移剂包括,但不限于,含硫代-和二硫化物的化合物,如 C_1 - C_{18} 烷基硫醇,如叔丁基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、十六烷基硫醇、十二烷基硫醇、十八烷基硫醇;巯基醇,如2-巯基乙醇、2-巯基丙醇;巯基羧酸,如巯基乙酸和3-巯基丙酸;巯基羧酸酯,如巯基乙酸丁酯、巯基乙酸异辛酯、巯基乙酸十二烷基酯、3-巯基丙酸异辛酯和3-巯基丙酸丁酯;硫酯; C_1 - C_{18} 烷基二硫化物;芳基二硫化物;多官能硫醇,如三羟甲基丙烷-三-(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇-四-(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇-四-(巯基乙酸酯)、季戊四醇-四-(硫代乳酸酯)、二季戊四醇-六-(巯基乙酸酯)等;亚磷酸酯和次磷酸酯; C_1 - C_4 醛,如甲醛、乙醛、丙醛;卤烷基化合物,如四氯化碳、溴三氯甲烷等;羟铵盐,如羟铵硫酸盐;甲酸;亚硫酸氢钠;异丙醇;和催化链转移剂,例如钴络合物(例如钴(II)螯合物)。

[0166] 链转移剂通常以存在于聚合介质中的单体总重量的0.1至10重量%的量使用。

[0167] 乳液法

[0168] 在所公开的技术的一个示例性方面中,该交联非离子型两亲聚合物经乳液法聚合。该乳液法可以如本领域中众所周知在单反应器或多反应器中进行。单体可以作为分批混合物添加或各单体可以在分级法中计量到反应器中。乳液聚合中的典型混合物包含水、单体、引发剂(通常水溶性)和乳化剂。单体可以根据乳液聚合领域中的公知方法在单级、两级或多级聚合法中乳液聚合。在两级聚合法中,首先在水性介质中加入第一级单体并聚合,接着加入第二级单体并聚合。该水性介质任选可含有有机溶剂。如果使用,有机溶剂少于水性介质的约5重量%。水混溶性有机溶剂的合适实例包括但不限于酯、烷撑二醇醚、烷撑二醇醚酯、较低分子量脂族醇等。

[0169] 为了促进单体混合物的乳化,在至少一种稳定用表面活性剂存在下进行乳液聚合。术语“稳定用表面活性剂”是指用于促进乳化的表面活性剂。在一个实施方案中,在基于总单体重量基础计一方面约0.2重量%至约5重量%,另一方面约0.5%至约3%,再一方面约1重量%至约2重量%的量的稳定用表面活性剂(活性重量基础)存在下进行乳液聚合。乳液聚合反应混合物还包括以总单体重量的约0.01重量%至约3重量%的量存在的一种或多种自由基引发剂。该聚合可以在水性或水醇介质中进行。用于促进乳液聚合的稳定用表面活性剂包括阴离子型、非离子型、两性和阳离子型表面活性剂以及它们的反应性衍生物及其混合物。“它们的反应性衍生物”是指具有平均少于一个反应性部分的表面活性剂或表面活性剂混合物。最常使用阴离子型和非离子型表面活性剂作为稳定用表面活性剂及其混合物。

[0170] 适用于促进乳液聚合的阴离子表面活性剂是本领域中公知的并包括但不限于(C_6-C_{18})烷基硫酸盐、(C_6-C_{18})烷基醚硫酸盐(例如月桂基硫酸钠和月桂醇聚醚硫酸钠)、十二烷基苯磺酸的氨基和碱金属盐,如十二烷基苯磺酸钠和二甲基乙醇胺十二烷基苯磺酸盐,(C_6-C_{16})烷基苯氧基苯磺酸钠、(C_6-C_{16})烷基苯氧基苯磺酸二钠、(C_6-C_{16})二-烷基苯氧基苯磺酸二钠、月桂醇聚醚-3磺基丁二酸二钠、二辛基磺基丁二酸钠、二-仲丁基萘磺酸钠、十二烷基二苯基醚磺酸二钠、正十八烷基磺基丁二酸二钠、支链醇乙氧基化物的磷酸酯等以及它们的反应性衍生物。

[0171] 适用于促进乳液聚合的非离子表面活性剂是本领域中公知的并包括但不限于直链或支链 C_8-C_{30} 脂肪醇乙氧基化物,如辛醇乙氧基化物、月桂醇乙氧基化物、肉豆蔻醇乙氧基化物、鲸蜡醇乙氧基化物、硬脂醇乙氧基化物、鲸蜡硬脂醇乙氧基化物、甾醇乙氧基化物、油醇乙氧基化物和二十二烷醇乙氧基化物;烷基酚烷氧基化物,如辛基酚乙氧基化物;和聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物等以及它们的反应性衍生物。下面描述适合作为非离子表面活性剂的另一些脂肪醇乙氧基化物。其它可用的非离子表面活性剂包括聚氧乙二醇的 C_8-C_{22} 脂肪酸酯、乙氧基化单-和二甘油酯、山梨糖醇酐酯和乙氧基化山梨糖醇酐酯、 C_8-C_{22} 脂肪酸二醇酯、环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物及其组合以及它们的反应性衍生物。各上述乙氧基化物中的环氧乙烷单元数可为一方面2和更多,另一方面2至约150。

[0172] 任选地,乳液聚合领域中公知的其它乳液聚合添加剂和加工助剂,如溶剂、缓冲剂、螯合剂、无机电解质、杀生物剂和pH调节剂可包括在该聚合体系中。

[0173] 在一个方面中,使用两级乳液聚合反应制备本技术的聚合物。在惰性气氛下将单不饱和单体、两亲性交联剂和两亲性添加剂的混合物添加到第一反应器中的乳化表面活性剂(例如阴离子表面活性剂)的水溶液中。该单体混合物不含保护胶体和/或聚合型空间稳定剂,如聚(乙烯醇)或聚(乙酸乙烯酯)。搅拌第一反应器的内容物以制备单体乳液(分散相)。在惰性气氛下向配有搅拌器、惰性气体入口和进料泵的第二反应器中加入所需量的水和附加阴离子表面活性剂(分散介质或连续相)。在一个方面中,在分散介质中不使用保护胶体和/或空间稳定剂。在混合搅拌下加热第二反应器的内容物。在第二反应器的内容物达到约55至98℃的温度后,将自由基引发剂注入该表面活性剂水溶液中,并将来自第一反应器的单体乳液经通常约0.5至约4小时的时期逐渐计量到第二反应器中。将反应温度控制在约45至约95℃的范围内。在单体添加完成后,可任选将追加量的自由基引发剂添加到第二反应器中并通常将所得反应混合物在约45至95℃的温度下保持足以完成聚合反应的时间以获得聚合物乳液。

[0174] 在一个方面中,所公开的技术的交联非离子型两亲聚合物选自自由包含约20至约60重量%的至少一种(甲基)丙烯酸 C_1-C_5 羟烷基酯;约10至约50重量%的至少一种(甲基)丙烯酸 C_1-C_5 烷基酯;约0.1、1、5或7至约15重量%的至少一种缔合和/或半疏水单体(其中所有单体重量百分比基于单不饱和单体的总重量计);和一方面约0.01至约5重量份,另一方面约0.1至约3重量份,再一方面约0.5至约1重量份的至少一种两亲性交联剂(基于100重量份用于制备该聚合物的单不饱和单体计)和一方面约1至约15重量份,另一方面约2至10重量份,再一方面约3至6重量份的至少一种两亲性添加剂(基于100重量份用于制备该聚合物的单不饱和单体计)的单体混合物聚合而得的乳液聚合物。

[0175] 在一个方面中,所公开的技术的交联非离子型两亲聚合物选自自由包含约20至50重

量%的甲基丙烯酸羟乙酯;约10至约30重量%丙烯酸乙酯;约10至约35重量%丙烯酸丁酯;约1至约10或15重量%的至少一种缔合和/或半疏水单体(其中所有单体重量百分比基于总单体的重量计);和一方面约0.01至约5重量份,另一方面约0.1至约3重量份,再一方面约0.5至约1重量份的至少一种两亲性交联剂(基于100重量份用于制备该聚合物的单不饱和单体计)和一方面约1至约15重量份,另一方面约2至10重量份,再一方面约3至6重量份的至少一种两亲性添加剂(基于100重量份用于制备该聚合物的单不饱和单体计)的单体混合物聚合而得的乳液聚合物。

[0176] 在一个方面中,所公开的技术的交联非离子型两亲聚合物选自由包含约40至50重量%的甲基丙烯酸羟乙酯;约10至约20重量%丙烯酸乙酯;约20至约30重量%丙烯酸丁酯;约5或6至约15重量%的至少一种缔合单体(其选自聚乙氧基化(甲基)丙烯酸十二烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸十六烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸鲸蜡硬脂醇酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸十八烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸二十烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸二十六烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸二十八烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸三十烷基酯),其中单体的聚乙氧基化部分含有约2至约50个环氧乙烷单元(其中所有单体重量百分比基于总单体的重量计);和一方面约0.01至约5重量份,另一方面约0.1至约3重量份,再一方面约0.5至约1重量份的至少一种交联剂(基于100重量份用于制备该聚合物的单不饱和单体计)和一方面约1至约15重量份,另一方面约2至10重量份,再一方面约3至6重量份的至少一种两亲性添加剂(基于100重量份用于制备该聚合物的单不饱和单体计)的单体混合物聚合而得的乳液聚合物。

[0177] 屈服应力流体

[0178] 在所公开的技术的一个示例性方面中,屈服应力流体包含:i)至少一种上述交联非离子型两亲聚合物;ii)选自至少一种阴离子表面活性剂、至少一种阳离子表面活性剂、至少一种两性表面活性剂、至少一种非离子表面活性剂及其组合的至少一种表面活性剂;和iii)水。

[0179] 在所公开的技术的另一示例性方面中,屈服应力流体包含:i)至少一种上述交联非离子型两亲聚合物;ii)至少一种阴离子表面活性剂;和iii)水。

[0180] 在所公开的技术的另一示例性方面中,屈服应力流体包含:i)至少一种上述交联非离子型两亲聚合物;ii)至少一种阴离子表面活性剂和至少一种两性表面活性剂;和iii)水。

[0181] 令人惊讶地,本两亲聚合物可用表面活性剂活化以提供具有理想的流变和美学性质以及不依赖于pH将微粒和不溶性材料无限期悬浮在水性介质中的能力的稳定屈服应力流体。屈服应力值、弹性模量和光学澄清度基本不依赖于包含它们的组合物中的pH。所公开的技术的屈服应力流体在一方面约2至约14,另一方面约3至11,再一方面约4至约9的pH范围内可用。不同于需要用酸或碱中和以提供所需流变状况的pH响应性交联聚合物(酸或碱敏感),所公开的技术的交联非离子型两亲聚合物的流变状况基本不依赖于pH。基本不依赖于pH是指包含所公开的技术的聚合物的屈服应力流体在宽pH范围(例如约2至约14)内提供所需流变状况(例如一方面至少1mPa (0.001Pa),另一方面至少0.5Pa,再一方面至少1Pa,又一方面至少2Pa的屈服应力),其中所公开的技术在该pH范围内的屈服应力值标准偏差一方面小于1Pa,另一方面小于0.5Pa,再一方面小于0.25Pa。

[0182] 在所公开的技术的一个示例性方面中,屈服应力流体包含至少一种交联非离子型两亲聚合物、至少一种阴离子表面活性剂、任选非离子表面活性剂和水。

[0183] 在另一示例性方面中,屈服应力流体包含至少一种交联非离子型两亲聚合物、至少一种阴离子表面活性剂、至少一种两性表面活性剂、任选非离子表面活性剂和水。

[0184] 在再一示例性方面中,屈服应力流体包含至少一种交联非离子型两亲聚合物、至少一种阴离子乙氧基化表面活性剂、任选非离子表面活性剂和水。在一个方面中,阴离子表面活性剂中的平均乙氧基化程度可为约1至约3。在另一方面中,平均乙氧基化程度为约2。

[0185] 在再一示例性方面中,屈服应力流体包含至少一种交联非离子型两亲聚合物、至少一种阴离子乙氧基化表面活性剂、至少一种两性表面活性剂、任选非离子表面活性剂和水。在一个方面中,阴离子表面活性剂中的平均乙氧基化程度可为约1至约3。在另一方面中,平均乙氧基化程度为约2。

[0186] 在又一示例性方面中,屈服应力流体包含至少一种交联非离子型两亲聚合物、至少一种阴离子非乙氧基化表面活性剂、至少一种阴离子乙氧基化表面活性剂、任选非离子表面活性剂和水。在一个方面中,阴离子表面活性剂中的平均乙氧基化程度可为约1至约3。在另一方面中,平均乙氧基化程度为约2。

[0187] 在另一示例性方面中,屈服应力流体包含至少一种交联非离子型两亲聚合物、至少一种阴离子非乙氧基化表面活性剂、至少一种阴离子乙氧基化表面活性剂、至少一种两性表面活性剂、任选非离子表面活性剂和水。在一个方面中,阴离子表面活性剂中的平均乙氧基化程度可为约1至约3。在另一方面中,平均乙氧基化程度为约2。

[0188] 用于配制所公开的技术的屈服应力流体的两亲聚合物的量为总组合物重量的约0.5至约5重量%聚合物固含量(100%活性聚合物)。另一方面,配制中所用的两亲聚合物的量为约0.75重量%至约3.5重量%。再一方面,屈服应力流体中所用的两亲聚合物的量为约1至约3重量%。再一方面,屈服应力流体中所用的两亲聚合物的量为约1.5重量%至约2.75重量%。再一方面,屈服应力流体中所用的两亲聚合物的量为约2至约2.5重量%。用于配制所公开的技术的屈服应力流体的交联非离子型两亲聚合物是乳液聚合物。

[0189] 可通过添加活化表面活性剂制备屈服应力流体。用于配制所公开的技术的屈服应力流体的活化表面活性剂可选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂及其混合物。术语“活化表面活性剂”是指用于活化两亲聚合物以制造屈服应力流体的表面活性剂。一些活化表面活性剂也可以是稳定用表面活性剂。下面给出活化表面活性剂的各种非限制性实例。

[0190] 阴离子表面活性剂的非限制性实例公开在McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1998, Allured Publishing Corporation出版;和McCutcheon's, Functional Materials, North American Edition (1992)中;两者都全文经此引用并入本文。该阴离子表面活性剂可以是水性表面活性剂组合物的领域中已知或之前使用的任何阴离子表面活性剂。合适的阴离子表面活性剂包括但不限于烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、 α -烯炔-磺酸盐、烷基酰胺磺酸盐、烷基芳基聚醚硫酸盐、烷基酰氨基醚硫酸盐、烷基单甘油醚硫酸盐、烷基甘油单酯硫酸盐、烷基甘油单酯磺酸盐、烷基丁二酸盐、烷基磺基丁二酸盐、烷基磺基琥珀酰胺酸盐、烷基醚磺基丁二酸盐、烷基酰氨基磺基丁二酸盐;烷基磺基乙酸盐、烷基磷酸盐、烷基醚磷酸盐、烷基醚羧酸盐、烷基酰

氨基醚羧酸盐、N-烷基氨基酸、N-酰氨基酸、烷基肽、N-酰基牛磺酸盐、烷基羟乙基磺酸盐、羧酸盐,其中酰基衍生自脂肪酸;和它们的碱金属、碱土金属、铵、胺和三乙醇胺盐。

[0191] 在一个方面中,前述盐的阳离子部分选自钠、钾、镁、铵、单-、二-和三乙醇胺盐和单-、二-和三-异丙基胺盐。前述表面活性剂的烷基和酰基含有一方面约6至约24个碳原子,另一方面8至22个碳原子,再一方面约12至18个碳原子并可以是饱和或不饱和的。该表面活性剂中的芳基选自苯基或苄基。上述含醚的表面活性剂可含有一方面每表面活性剂分子1至10个环氧乙烷和/或环氧丙烷单元,另一方面每表面活性剂分子1至3个环氧乙烷单元。

[0192] 合适的阴离子表面活性剂的实例包括但不限于钠、钾、锂、镁和铵的月桂醇聚醚硫酸盐、十三烷醇聚醚硫酸盐、肉豆蔻醇聚醚硫酸盐、 C_{12} - C_{13} 烷醇聚醚硫酸盐(pareth sulfate)、 C_{12} - C_{14} 烷醇聚醚硫酸盐(pareth sulfate)和 C_{12} - C_{15} 烷醇聚醚硫酸盐(pareth sulfate),用1、2、3、4或5摩尔环氧乙烷乙氧基化;钠、钾、锂、镁、铵和三乙醇胺的十二烷基硫酸盐、椰油醇硫酸盐、十三烷基硫酸盐、十四烷基硫酸盐、十六烷基硫酸盐、十六十八烷基硫酸盐、十八烷基硫酸盐、油醇硫酸盐和牛脂醇硫酸盐、月桂醇磺基琥珀酸二钠、月桂醇聚醚磺基琥珀酸二钠、椰油酰羟乙磺酸钠、 C_{12} - C_{14} 烯烴磺酸钠、月桂醇聚醚-6羧酸钠、甲基椰油酰牛磺酸钠、椰油酰甘氨酸钠、肉豆蔻酰肌氨酸钠、十二烷基苯磺酸钠、椰油酰肌氨酸钠、椰油酰谷氨酸钠、肉豆蔻酰谷氨酸钾、三乙醇胺单十二烷基磷酸盐和脂肪酸皂,包括含有约8至约22个碳原子的饱和和不饱和脂肪酸的钠、钾、铵和三乙醇胺盐。

[0193] 阳离子表面活性剂可以是水性表面活性剂组合物的领域中已知或之前使用的任何阳离子表面活性剂。可用的阳离子表面活性剂可以是例如McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1998, 见上文和Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., 第23卷, 第478-541页中描述的那些的一种或多种,其内容经此引用并入本文。合适的阳离子表面活性剂类别包括但不限于烷基胺、烷基咪唑啉、乙氧基化胺、季化合物和季化酯。此外,烷基胺氧化物可在低pH下充当阳离子表面活性剂。

[0194] 烷基胺表面活性剂可以是伯、仲和叔脂肪 C_{12} - C_{22} 烷基胺的盐(取代或未取代)和有时被称作“酰氨基胺”的物质。烷基胺及其盐的非限制性实例包括二甲基椰油胺、二甲基棕榈胺、二辛基胺、二甲基硬脂胺、二甲基大豆胺、大豆胺、十四烷基胺、十三烷基胺、乙基十八烷基胺、N-牛脂丙烷二胺、乙氧基化十八烷基胺、二羟乙基十八烷基胺、花生山嵛胺、二甲基月桂胺、十八烷基胺盐酸盐、大豆胺氯化物、十八烷基胺甲酸盐、N-牛脂丙烷二胺二氯化物和氨端聚二甲基硅氧烷。

[0195] 酰氨基胺及其盐的非限制性实例包括硬脂酰氨基丙基二甲基胺、硬脂酰氨基丙基二甲基胺柠檬酸盐、棕榈酰氨基丙基二乙基胺和椰油酰氨基丙基二甲基胺乳酸盐。

[0196] 烷基咪唑啉表面活性剂的非限制性实例包括烷基羟乙基咪唑啉,如硬脂基羟乙基咪唑啉、椰油羟乙基咪唑啉、乙基羟甲基油基噁唑啉等。

[0197] 乙氧基化胺的非限制性实例包括PEG-椰油聚胺、PEG-15牛脂胺、季铵盐-52等。

[0198] 在可用作阳离子表面活性剂的季铵化合物中,一些对应于通式: $(R^{20}R^{21}R^{22}R^{23}N^+)E^-$, 其中 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 独立地选自具有1至约22个碳原子的脂族基团或在烷基链中具有1至约22个碳原子的芳基、烷氧基、聚氧化烯、烷基酰氨基、羟烷基、芳基或烷基芳基;且 E^- 是成盐阴离子,如选自卤素(例如氯、溴)、乙酸根、柠檬酸根、乳酸根、乙醇酸根、磷酸根、硝酸根、硫酸根和烷基硫酸根的那些。该脂族基团除碳和氢原子外还可含有醚键、酯键和其它基

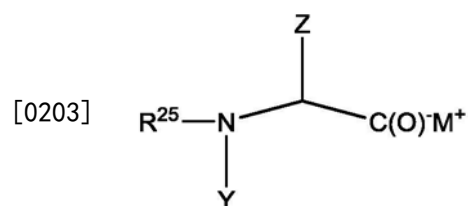
团,如氨基。较长链的脂族基团,例如具有约12个碳或更高级的那些可以是饱和或不饱和的。在一个方面中,该芳基选自苯基和苄基。

[0199] 示例性季铵表面活性剂包括但不限于十六烷基三甲基氯化铵、氯化十六烷基吡啶鎓、双鲸蜡基二甲基氯化铵、双十六烷基二甲基氯化铵、十八烷基二甲基苄基氯化铵、双十八烷基二甲基氯化铵、双二十烷基二甲基氯化铵、双二十二烷基二甲基氯化铵、双十六烷基二甲基氯化铵、双十六烷基二甲基乙酸铵、二十二烷基三甲基氯化铵、苯扎氯铵、苄索氯铵和二(椰油烷基)二甲基氯化铵、二牛脂二甲基氯化铵、二(氢化牛脂)二甲基氯化铵、二(氢化牛脂)二甲基乙酸铵、甲基硫酸二牛脂二甲基铵、二牛脂二丙基磷酸铵和二牛脂二甲基硝酸铵。

[0200] 在低pH下,胺氧化物可以质子化并与N-烷基胺表现类似。实例包括,但不限于,二甲基-十二烷基胺氧化物、油基二(2-羟乙基)胺氧化物、二甲基十四烷基胺氧化物、二(2-羟乙基)-十四烷基胺氧化物、二甲基十六烷基胺氧化物、山嵛胺氧化物、椰油胺氧化物、癸基十四烷基胺氧化物、二羟乙基 C_{12} - C_{15} 烷氧基丙基胺氧化物、二羟乙基椰油胺氧化物、二羟乙基月桂胺氧化物、二羟乙基硬脂胺氧化物、二羟乙基牛脂胺氧化物、氢化棕榈仁胺氧化物、氢化牛脂胺氧化物、羟乙基羟丙基 C_{12} - C_{15} 烷氧基丙基胺氧化物、月桂胺氧化物、肉豆蔻胺氧化物、鲸蜡胺氧化物、油酰氨基丙基胺氧化物、油胺氧化物、棕榈胺氧化物、PEG-3月桂胺氧化物、二甲基月桂胺氧化物、三磷酸基甲基胺氧化钾、大豆酰氨基丙基胺氧化物、椰油酰氨基丙基胺氧化物、硬脂胺氧化物、牛脂胺氧化物及其混合物。

[0201] 本文所用的术语“两性表面活性剂”也意在包括两性离子表面活性剂,本领域熟练配制人员众所周知其是两性表面活性剂的一个亚类。两性表面活性剂的非限制性实例公开在McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 见上文和McCutcheon's, Functional Materials, North American Edition, 见上文中;两者都全文经此引用并入本文。合适的实例包括但不限于氨基酸(例如N-烷基氨基酸和N-酰氨基酸)、甜菜碱、磺基甜菜碱和烷基两性羧酸盐(amphocarboxylates)。

[0202] 适用于实施所公开的技术的氨基酸基表面活性剂包括下式所示的表面活性剂:

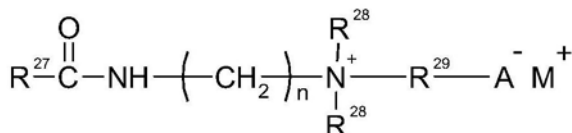
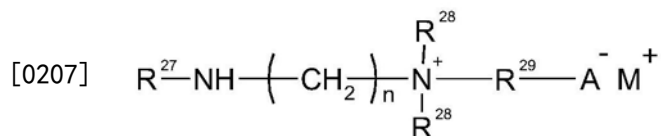
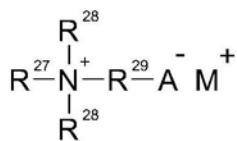


[0204] 其中 R^{25} 代表具有10至22个碳原子的饱和或不饱和烃基或含有具有9至22个碳原子的饱和或不饱和烃基的酰基,Y是氢或甲基,Z选自氢、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ 。M是成盐阳离子。在一个方面中, R^{25} 代表选自直链或支链 C_{10} 至 C_{22} 烷基、直链或支链 C_{10} 至 C_{22} 烯基、 $R^{26}\text{C}(\text{O})$ -所示的酰基的基团,其中 R^{26} 选自直链或支链 C_9 至 C_{22} 烷基、直链或支链 C_9 至 C_{22} 烯基。在一个方面中, M^+ 是选自钠、钾、铵和三乙醇胺(TEA)的阳离子。

[0205] 氨基酸表面活性剂可衍生自 α -氨基酸,例如丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、苯基丙氨酸、丝氨酸、酪氨酸和缬氨酸的烷基化和酰化。代

表性的N-酰氨基酸表面活性剂是,但不限于,N-酰化谷氨酸的单-和二-羧酸盐(例如钠、钾、铵和TEA),例如椰油酰谷氨酸钠、月桂酰谷氨酸钠、肉豆蔻酰谷氨酸钠、棕榈酰谷氨酸钠、硬脂酰谷氨酸钠、椰油酰谷氨酸二钠、硬脂酰谷氨酸二钠、椰油酰谷氨酸钾、月桂酰谷氨酸钾和肉豆蔻酰谷氨酸钾;N-酰化丙氨酸的羧酸盐(例如钠、钾、铵和TEA),例如椰油酰丙氨酸钠和月桂酰丙氨酸TEA;N-酰化甘氨酸的羧酸盐(例如钠、钾、铵和TEA),例如椰油酰甘氨酸钠和椰油酰甘氨酸钾;N-酰化肌氨酸的羧酸盐(例如钠、钾、铵和TEA),例如月桂酰肌氨酸钠、椰油酰肌氨酸钠、肉豆蔻酰肌氨酸钠、油酰肌氨酸钠和月桂酰肌氨酸铵;和上述表面活性剂的混合物。

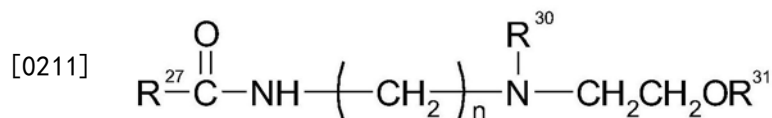
[0206] 可用于所公开的技术的甜菜碱和磺基甜菜碱选自烷基甜菜碱、烷基氨基甜菜碱和烷基酰氨基甜菜碱以及下式所示的相应磺基甜菜碱(sultaines):



[0208] 其中 R^{27} 是 C_7 - C_{22} 烷基或烯基,各 R^{28} 独立地为 C_1 - C_4 烷基, R^{29} 是 C_1 - C_5 亚烷基或羟基取代的 C_1 - C_5 亚烷基, n 是2至6的整数,A是羧酸根或磺酸根,M是成盐阳离子。在一个方面中, R^{27} 是 C_{11} - C_{18} 烷基或 C_{11} - C_{18} 烯基。在一个方面中, R^{28} 是甲基。在一个方面中, R^{29} 是亚甲基、亚乙基或羟基亚丙基。在一个方面中, n 是3。在再一方面中,M选自钠、钾、镁、铵和单-、二-和三乙醇胺阳离子。

[0209] 合适的甜菜碱的实例包括,但不限于,月桂基甜菜碱、椰油基甜菜碱、油基甜菜碱、椰油十六烷基二甲基甜菜碱、月桂酰氨基丙基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱(CAPB)和椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱。

[0210] 烷基两性羧酸盐,如烷基两性乙酸盐和烷基两性丙酸盐(单-和二取代的羧酸盐)可由下式表示:



[0212] 其中 R^{27} 是 C_7 - C_{22} 烷基或烯基, R^{30} 是 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{M}^+$, R^{31} 是氢或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$,且M是选自钠、钾、镁、铵和单-、二-和三乙醇胺的阳离子。

[0213] 示例性的烷基两性羧酸盐包括,但不限于,椰油酰两性基乙酸钠、月桂酰两性基乙酸钠、辛酰两性基乙酸钠、椰油酰两性基二乙酸二钠、月桂酰两性基二乙酸二钠、辛基两性基二乙酸二钠、辛酰两性基二乙酸二钠、椰油酰两性基二丙酸二钠、月桂酰两性基二丙酸二钠、辛基两性基二丙酸二钠和辛酰两性基二丙酸二钠。

[0214] 非离子表面活性剂的非限制性实例公开在McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 见上文;和McCutcheon's, Functional Materials, North American Edition, 见上文中;两者都全文经此引用并入本文。非离子表面活性剂的另一一些实例描述在授予Barrat等人的美国专利No. 4,285,841和授予Leikhim等人的美国专利No. 4,284,532中,两者都全文经此引用并入本文。非离子表面活性剂通常具有疏水部分,如长链烷基或烷基化芳基,和含各种乙氧基化和/或丙氧基化程度(例如1至约50)的乙氧基和/或丙氧基部分的亲水部分。可用的一些种类的非离子表面活性剂的实例包括,但不限于,乙氧基化烷基酚、乙氧基化和丙氧基化脂肪醇、甲基葡萄糖的聚乙二醇醚、山梨糖醇的聚乙二醇醚、环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物、脂肪酸的乙氧基化酯、环氧乙烷与长链胺或酰胺的缩合产物、环氧乙烷与醇的缩合产物及其混合物。

[0215] 合适的非离子表面活性剂包括,例如,烷基多糖、醇乙氧基化物、嵌段共聚物、蓖麻油乙氧基化物、鲸蜡/油醇乙氧基化物、鲸蜡硬脂醇乙氧基化物、癸醇乙氧基化物、二壬基酚乙氧基化物、十二烷基酚乙氧基化物、封端乙氧基化物、醚胺衍生物、乙氧基化链烷醇酰胺、乙二醇酯、脂肪酸链烷醇酰胺、脂肪醇烷氧基化物、月桂醇乙氧基化物、单-支链醇乙氧基化物、壬基酚乙氧基化物、辛基酚乙氧基化物、油胺乙氧基化物、无规共聚物烷氧基化物、山梨糖醇酐酯乙氧基化物、硬脂酸乙氧基化物、硬脂胺乙氧基化物、牛脂油脂肪酸乙氧基化物、牛脂胺乙氧基化物、十三烷醇乙氧基化物、炔二醇、聚氧乙烯山梨糖醇及其混合物。合适的非离子表面活性剂的各种具体实例包括,但不限于,甲基葡萄糖聚醚-10、PEG-20甲基葡萄糖二硬脂酸酯、PEG-20甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯、鲸蜡醇聚醚-8、鲸蜡醇聚醚-12、十二烷基苯酚聚醚-12、月桂醇聚醚-15、PEG-20蓖麻油、吐温20、硬脂醇聚醚-20、聚氧乙烯-10十六烷基醚、聚氧乙烯-10十八烷基醚、聚氧乙烯-20十六烷基醚、聚氧乙烯-10油醚、聚氧乙烯-20油醚、乙氧基化壬基酚、乙氧基化辛基酚、乙氧基化十二烷基酚或包括3至20个环氧乙烷部分的乙氧基化脂肪(C_6-C_{22})醇、聚氧乙烯-20异十六烷基醚、聚氧乙烯-23甘油月桂酸酯、聚氧乙烯-20甘油硬脂酸酯、PPG-10甲基葡萄糖醚、PPG-20甲基葡萄糖醚、聚氧乙烯-20山梨糖醇酐单酯、聚氧乙烯-80蓖麻油、聚氧乙烯-15十三烷基醚、聚氧乙烯-6十三烷基醚、月桂醇聚醚-2、月桂醇聚醚-3、月桂醇聚醚-4、PEG-3蓖麻油、PEG 600二油酸酯、PEG 400二油酸酯、泊洛沙姆如泊洛沙姆188、吐温21、吐温40、吐温60、吐温61、吐温65、吐温80、吐温81、吐温85、山梨糖醇酐辛酸酯、山梨糖醇酐椰油酸酯、山梨糖醇酐二异硬脂酸酯、山梨糖醇酐二油酸酯、山梨糖醇酐二硬脂酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、山梨糖醇酐异硬脂酸酯、山梨糖醇酐月桂酸酯、山梨糖醇酐油酸酯、山梨糖醇酐棕榈酸酯、山梨糖醇酐倍半异硬脂酸酯、山梨糖醇酐倍半油酸酯、山梨糖醇酐倍半硬脂酸酯、山梨糖醇酐硬脂酸酯、山梨糖醇酐三异硬脂酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯、山梨糖醇酐十一烯酸酯或其混合物。

[0216] 也可以使用烷基糖苷非离子表面活性剂并通常通过使单糖或可水解成单糖的化合物与醇如脂肪醇在酸介质中反应制备。例如,美国专利Nos. 5,527,892和5,770,543描述了烷基糖苷和/或它们的制备方法。合适的实例可以以GlucoponTM 220、225、425、600和625、

PLANTACARE[®]和**PLANTAPON[®]**为名购得,它们都可获自Cognis Corporation of Ambler, Pennsylvania。

[0217] 在另一方面中,非离子表面活性剂包括,但不限于,烷氧基化甲基葡糖苷,例如甲基葡糖醇聚醚-10、甲基葡糖醇聚醚-20、PPG-10甲基葡萄糖醚和PPG-20甲基葡萄糖醚,分别可以以商品名**Glucam[®]**E10、**Glucam[®]**E20、**Glucam[®]**P10和**Glucam[®]**P20获自Lubrizol Advanced Materials, Inc.;和疏水改性烷氧基化甲基葡糖苷,如PEG-120甲基葡萄糖二油酸酯、PEG-120甲基葡萄糖三油酸酯和PEG-20甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯,分别可以以商品名**Glucamate[®]**DOE-120、Glucamate[™]LT和Glucamate[™]SSE-20获自Lubrizol Advanced Materials, Inc.,也合适。其它示例性的疏水改性烷氧基化甲基葡糖苷公开在美国专利Nos. 6,573,375和6,727,357中,其公开内容全文经此引用并入本文。

[0218] 其它可用的非离子表面活性剂包括水溶性有机硅,如PEG-10聚二甲基硅氧烷、PEG-12聚二甲基硅氧烷、PEG-14聚二甲基硅氧烷、PEG-17聚二甲基硅氧烷、PPG-12聚二甲基硅氧烷、PPG-17聚二甲基硅氧烷和它们的衍生化/官能化形式,如双-PEG/PPG-20/20聚二甲基硅氧烷、双-PEG/PPG-16/16PEG/PPG-16/16聚二甲基硅氧烷、PEG/PPG-14/4聚二甲基硅氧烷、PEG/PPG-20/20聚二甲基硅氧烷、PEG/PPG-20/23聚二甲基硅氧烷和全氟壬基乙基羧基癸基PEG-10聚二甲基硅氧烷。

[0219] 用于配制所公开的技术的屈服应力流体的所述至少一种表面活性剂的量(活性重量基础)为总屈服应力流体组合物的重量的约1至约70重量%。在另一方面中,配制中所用的所述至少一种表面活性剂的量为约2至约50重量%或约3至约25重量%。在再一方面中,屈服应力流体中所用的所述至少一种表面活性剂的量为约5至约22重量%。在再一方面中,所用的所述至少一种表面活性剂的量为约6至约20重量%。在再一方面中,至少一种表面活性剂的量为该应力流体的总重量收率的约10、12、14、16和18重量%。

[0220] 在所公开的技术的一个实施方案中,阴离子表面活性剂(非乙氧基化和/或乙氧基化)与两性表面活性剂的重量比(基于活性材料)可为一方面约10:1至约2:1,另一方面可为9:1、8:1、7:1、6:1、5:1、4.5:1、4:1或3:1。当与非乙氧基化阴离子表面活性剂和两性表面活性剂联合使用乙氧基化阴离子表面活性剂时,乙氧基化阴离子表面活性剂与非乙氧基化阴离子表面活性剂与两性表面活性剂的重量比(基于活性材料)可为一方面约3.5:3.5:1至另一方面约1:1:1。

[0221] 在一个实施方案中,该流体的屈服应力值为一方面至少约1mPa或0.1Pa,一方面约0.5Pa,另一方面至少约1Pa,再一方面至少约1.5Pa。在另一实施方案中,该流体的屈服应力为一方面约0.1至约20Pa,另一方面约0.5Pa至约10Pa,再一方面约1至约3Pa,再一方面约1.5至约3.5。

[0222] 任选地,所公开的技术的屈服应力流体可含有电解质。合适的电解质是已知化合物并包括多价阴离子的有机和无机盐,如焦磷酸钾、三聚磷酸钾和柠檬酸钠或钾,多价阳离子的盐,包括碱土金属盐,如氯化钙和溴化钙,以及卤化锌、氯化钡和硝酸钙,一价阳离子与一价阴离子的盐,包括碱金属或铵卤化物,如氯化钾、氯化钠、碘化钾、溴化钠和溴化铵,碱金属或铵硝酸盐及其共混物。

[0223] 所用电解质的量通常取决于并入的两亲聚合物的量,但可以以总组合物重量的一

方面约0.1至约4重量%，另一方面约0.2至约3重量%，再一方面约0.5至约2.5，又一方面约0.75至约1.5重量%的浓度水平使用。

[0224] 任选地，所公开的技术的屈服应力流体可含有有机酸防腐剂及其盐。可用于个人护理、家庭护理、保健以及公共机构和工业护理产品的任何酸基防腐剂可用于本发明的组合物。在一个方面中，酸防腐剂是式 $R^{40}C(O)OH$ 所示的羧酸化合物，其中 R^{40} 代表氢、含有1至8个碳原子的饱和和不饱和烃基或 C_6 至 C_{10} 芳基。在另一方面中， R^{40} 选自氢、 C_1 至 C_8 烷基、 C_2 至 C_8 烯基或苯基。示例性酸是，但不限于，甲酸、乙酸、丙酸、山梨酸、辛酸和苯甲酸及其混合物。

[0225] 在另一方面中，合适的酸包括但不限于草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、马来酸、富马酸、乳酸、甘油酸、丙醇二酸、苹果酸、酒石酸、葡糖酸、柠檬酸、抗坏血酸、水杨酸、邻苯二甲酸、扁桃酸、二苯乙醇酸及其混合物。

[0226] 前述酸的盐也可用，只要它们在低pH值下保持效力。合适的盐包括上文列举的酸的碱金属(例如钠、钾、钙)和铵盐。

[0227] 酸基防腐剂和/或它们的盐可以独自或与常用于个人护理、家庭护理、保健以及公共机构和工业护理产品的非酸性防腐剂结合使用。

[0228] 防腐剂可构成本发明的个人护理组合物的总重量的一方面约0.01重量%至约3.0重量%，另一方面约0.1重量%至约1重量%，再一方面约0.3重量%至约1重量%。

[0229] 该屈服应力流体必须容易浇注，在0.1至1倒秒的剪切速率下的剪切稀化指数小于0.5。该屈服应力流体可具有至少10%的光学透明度。附加地或替代性地，该屈服应力流体可具有50或更小，或40或更小，或甚至30或20或更小的比浊法浊度单位(NTU)值。所公开的技术的屈服应力流体可与流变改性剂(增稠剂)结合使用以增强稠化液体的屈服值。在一个方面中，所公开的技术的屈服应力流体可与非离子流变改性剂组合，该流变改性剂在独自使用时没有足够的屈服应力值。任何流变改性剂是合适的，只要其本身可溶于水，稳定并且不含离子基团或可离子化基团。合适的流变改性剂包括，但不限于天然树胶(例如选自胡芦巴胶、决明子胶、刺槐豆胶、塔拉胶和瓜尔胶的半乳甘露聚糖胶)、改性纤维素(例如乙基己基乙基纤维素(EHEC)、羟丁基甲基纤维素(HBMC)、羟乙基甲基纤维素(HEMC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、甲基纤维素(MC)、羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基纤维素(HPC)和十六烷基羟乙基纤维素)；及其混合物，甲基纤维素、聚乙二醇(例如PEG 4000、PEG 6000、PEG 8000、PEG 10000、PEG 20000)、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺(均聚物和共聚物)和疏水改性的乙氧基化氨基酯(HEUR)。流变改性剂可以以该组合物总重量的一方面约0.5至约25重量%，另一方面约1至约15重量%，再一方面约2至约10重量%的量使用。

[0230] 所公开的技术的屈服应力流体可用于任何需要屈服应力性质的用途。该屈服应力流体可以独自或与其它流体结合使用以增强其屈服应力值。

[0231] 在一个实施方案中，所公开的技术的屈服应力流体可用于将微粒材料和不溶性微滴悬浮在水性组合物内。此类流体可用于油气、个人护理、家庭护理、涂料和墨水和胶粘剂/粘合剂工业。

[0232] 在油气工业中，所公开的技术的屈服应力流体可用于增强钻井液和水力压裂液的屈服应力，并可用于悬浮钻孔岩屑和压裂支撑剂，例如砂、烧结铝矾土、玻璃球、陶瓷材料、聚苯乙烯珠粒等。

[0233] 在个人护理和家庭护理工业中，所公开的技术的屈服应力流体可用于改进洗涤剂

组合物、护发和护肤组合物以及化妆品的屈服应力性质,并可用于悬浮不溶性有机硅、乳浊剂和珠光剂(例如云母、涂覆云母)、颜料、去角质剂、去头屑剂、粘土、膨胀性粘土、合成锂皂石、气泡、脂质体、微海绵、化妆品珠粒、香精油、香精微囊、香精粒子、含有益剂的微囊和粒子、化妆品微囊和薄片。所公开的技术的屈服应力流体可以使这些材料在23℃下稳定悬浮一方面至少一个月,另一方面至少6个月,再一方面至少一年。

[0234] 示例性的香精、香料和香精油包括但不限于环己烷丙酸烯丙酯、黄葵内酯(ambrettolide)、**Ambrox**[®] DL(十二氢-3a,6,6,9a-四甲基萘并[2,1-b]呋喃)、苯甲酸戊酯、肉桂酸戊酯、戊基肉桂醛、水杨酸戊酯、茴香脑、橙花素(aurantiol)、二苯甲酮、丁酸苄酯、异戊酸苄酯、水杨酸苄酯、杜松烯、苧基环己醇(campylcyclohexal)、雪松醇、乙酸柏木酯、肉桂酸肉桂酯、香茅醇乙酸酯、香茅醇异丁酸酯、香茅醇丙酸酯、异丙基苯甲醛(cuminic aldehyde)、水杨酸环己酯、兔耳草醛(cyclamen aldehyde)、环没药醛(cyclomyral)、二氢异茉莉酮酸酯、二苯甲烷、二苯醚、十二醛、十二内酯、巴西酸乙二醇酯(ethylene brassylate)、乙基甲基苯基缩水甘油酸酯、十一碳烯酸乙酯、环十五内酯、**Galoxilide**[®](1,3,4,6,7,8-六氢,4,6,6,7,8,8-六甲基-环戊-γ-2-苯并吡喃)、乙酸香叶酯、异丁酸香叶酯、十六内酯、水杨酸己烯酯、己基肉桂醛、水杨酸己酯、α-紫罗酮、β-紫罗酮、γ-紫罗酮、α-鸢尾酮、苯甲酸异丁酯、异丁基喹啉、Iso E **Super**[®](7-乙酰基,1,2,3,4,5,6,7,8-八氢,1,1,6,7-四甲基萘)、顺式茉莉酮、铃兰醛、苯甲酸芳樟酯、20甲氧基萘(naphthalene)、肉桂酸甲酯、甲基丁香酚、γ-甲基紫罗酮、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、麝香茛满酮、麝香酮、麝香龙胆碱(musk tibetane)、肉豆蔻醚、橙花醇乙酸酯、δ-壬内酯、γ-壬内酯、广藿香醇、粉檀麝香(phantalide)、苯甲酸苯乙酯、苯乙酸苯乙酯、2-苯基乙醇、苯基庚醇、苯基己醇、α-檀香醇、西藏麝香(thibetolide)、吐纳麝香(tonalid)、δ-十一碳内酯、γ-十一碳内酯、乙酸对叔丁基环己酯(vertenex)、乙酸香根酯(vetiveryl acetate)、β-萘基甲基醚(yarayara)、衣兰烯(ylangene)、别罗勒烯、己酸烯丙酯、庚酸烯丙酯、茴香醚、苧烯、香芹酚、香芹酮、柠檬醛、香茅醛、香茅醇、香茅腈、香豆素、乙基乙酸环己酯、对伞花炔、癸醛、二氢月桂烯醇、乙酸二氢月桂烯酯、二甲基辛醇、乙基芳樟醇、乙基己基酮、桉油精、乙酸小茴香酯、香叶醇、甲酸香叶酯(gernyl formate)、异丁酸己烯酯、乙酸己酯、新戊酸己酯、庚醛、乙酸异冰片酯、异丁子香酚、异薄荷酮、乙酸异壬酯、异壬醇、异薄荷醇、异胡薄荷醇、苧烯、芳樟醇、乙酸芳樟酯、乙酸薄荷酯、甲基胡椒酚、甲基辛基乙醛、月桂烯、萘、橙花醇、橙花醛、壬醛、2-壬酮、乙酸壬酯、辛醇、辛醛、α-蒎烯、β-蒎烯、玫瑰醚、α-萜品烯、γ-萜品烯、α-萜品烯醇、萜品油烯、乙酸萜品酯、四氢芳樟醇、四氢月桂烯醇、十一碳烯醛、藜芦醚、乙酸邻叔丁基环己酯(verdax)、4-甲氧基苯乙酮(acetanisol);乙酸戊酯;茴香醛;茴香醇;苯甲醛;乙酸苄酯;苊基丙酮;苊醇;甲酸苊酯;己烯醇;左旋香芹醇(laevo-carveol);d-香芹酮;肉桂醛;肉桂醇;乙酸肉桂酯;甲酸肉桂酯;顺式-3-乙酸己烯酯;Cyclal C(2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛);二羟基吡啶;二甲基苊基甲醇;乙酸乙酯;乙酰乙酸乙酯;丁酸乙酯(ethyl butanoate);丁酸乙酯(ethyl butyrate);乙基香草醛;三环癸烯基丙酸酯;糠醛;己醛;己烯醇;水合醇(hydratropic alcohol);羟基香茅醛;吡啶;异戊醇;乙酸异胡薄荷酯;异喹啉;女贞醛(ligustral);氧化芳樟醇;甲基苯乙酮;甲基戊基酮;邻氨基苯甲酸甲酯;苯甲酸甲酯;乙酸甲基苊酯;甲基庚烯酮;甲基庚基酮;乙酸甲基苯基原酯(methyl phenyl carbinyll

acetate);水杨酸甲酯;辛内酯;对甲酚;对甲氧基苯乙酮;对甲基苯乙酮;苯乙醇;苯氧基乙醇;苯基乙醛;乙酸苯乙酯;苯基乙基醇;乙酸异戊二烯酯;丁酸丙酯;黄樟素;香草醛和苯乙醛二缩甲醛(viridine)。

[0235] 在涂料、墨水和胶粘剂/粘合剂工业中,屈服应力流体和非离子两亲聚合物组合物与其至少一种两亲性交联剂一起可在各种不同的pH值下使用并可用于调节流体的粘度以:
a) 控制或最小化比连续介质(通常水基)致密或不如连续介质致密的固体粒子、分散液体、截留气体和微粒的沉降或乳油化(助于悬浮);b) 控制涂料、墨水或胶粘剂的连续或不连续层施加到基底上的施加粘度;c) 将涂料、墨水或胶粘剂在临施加前或在施加后直至该涂料、墨水或胶粘剂形成连续胶凝聚合物时的运动或流动减至最低;e) 在一些施加法中减轻飞溅和雾化;f) 等等,以在这些用途中促进最佳储存、易施加性和最终表面光洁度。涂料、墨水和胶粘剂可包含微粒或纤维填料、颜料、染料、其它聚合物、表面活性剂和/或分散剂、聚结剂、增塑剂、杀生物剂和用于涂料、墨水和胶粘剂的其它常规添加剂。该涂料可用在金属、塑料、木材、砖石结构、织物、纸等上。墨水可用在任何墨水基底,如纸、聚合物、机织织物、非织造物、膜等上。该两亲聚合物有助于涂料、墨水或胶粘剂的粘度控制和光学澄清度(有助于着色的组合物的颜色强度)。

[0236] 该稳定组合物长时间,例如在45℃下至少一个月保持平滑、可接受的流变学以及良好的剪切稀化性质,没有显著的粘度提高或降低,没有相分离,例如沉降或乳油化(浮到表面)或澄清度损失。

[0237] 示例性的珠粒组分包括,但不限于,琼脂珠、藻酸盐珠、荷荷巴油珠、明胶珠、StyrofoamTM珠粒、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯珠、UnispheresTM和UnipearlTM化妆品珠粒(Induchem USA, Inc., New York, NY)、LipocapsuleTM、LiposphereTM和LipopearlTM微囊(Lipo Technologies Inc., Vandalia, OH)和Confetti IITM经皮给药薄片(United-Guardian, Inc., Hauppauge, NY)。珠粒可用作美观材料或可用于包封有益剂以保护它们免受环境的劣化效应或提供最终产品中的最佳递送、释放和性能。

[0238] 在一个方面中,化妆品珠粒的尺寸为约0.5至约1.5毫米。在另一方面中,该珠粒与水的比重差为一方面约 ± 0.01 至0.5,另一方面约 ± 0.2 至0.3g/ml。

[0239] 在一个方面中,微囊尺寸为约0.5至约300微米。在另一方面中,该微囊与水的比重差为约 ± 0.01 至0.5。微囊珠粒的非限制性实例公开在美国专利No. 7,786,027中,其公开内容经此引用并入本文。

[0240] 在所公开的技术的一个方面中,微粒组分和/或不溶性微滴的量可为该组合物的总重量的约0.1重量%至约10重量%。

[0241] 尽管已对所公开的技术的所选实施方案和方面表达了所公开的技术的屈服应力流体中可包含的各种组分和成分的重叠重量范围,但容易看出,该组合物中的各组分的具体量选自其公开的范围以调节各组分的量,以使该组合物中所有组分的总和合计为100重量%。用量会随预期产品的用途和特征而变并且是配制领域的技术人员根据文献容易确定的。

[0242] 通过下列实施例例示所公开的技术,这些实施例仅用于举例说明而不应被视为限制所公开的技术的范围或其实施方式。除非明确地另行指明,份数和百分比按重量计。

[0243] 测试方法

[0244] 屈服应力

[0245] 在使用平行板几何 (40mm 2° 锥-板几何) 的受控应力流变仪 (TA Instruments Discovery HR-2流变仪, New Castle, DE) 上在25℃下通过振荡和稳态剪切测量测定聚合物的屈服应力值。在1rad/sec的固定频率下进行振荡测量。随递增应力幅获得弹性模量和粘性模量 (分别是G' 和G'')。与G' 和G''的交点对应的应力被指为屈服应力。

[0246] 布鲁克菲尔德粘度

[0247] 布鲁克菲尔德旋转心轴法 (本文中报道的所有粘度测量通过布鲁克菲尔德法进行, 无论是否提到): 粘度测量以mPa · s为单位计算, 使用布鲁克菲尔德旋转心轴粘度计, Model RVT (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.), 在约20转/分钟 (rpm) 下, 在约20至25℃的环境室温下 (BV粘度)。根据来自制造商的标准操作推荐选择心轴尺寸。通常, 如下选择心轴尺寸:

[0248]	心轴尺寸 No.	粘度范围(mPa·s)
	1	1 - 50
	2	500 - 1,000
[0249]	3	1,000 - 5,000
	4	5,000 - 10,000
	5	10,000 - 20,000
	6	20,000 - 50,000
	7	>50,000

[0250] 心轴尺寸推荐仅用于举例说明。本领域普通技术人员会选择适合要测量的体系的心轴尺寸。对本文中的粘度测量使用no. 4或5心轴。

[0251] 珠粒悬浮试验

[0252] 聚合物体系悬浮活性和/或美观的不可溶油性和微粒材料的能力从产品效力和吸引力的角度看是重要的。6英钱 (dram) 管瓶 (约70mm高x25mm直径) 用受试制剂填充至50mm点。离心各样品管瓶以除去制剂中所含的任何截留气泡。将混合珠粒Lipopearls DS5293珠粒 (粒度=300-3000μm) (可购自Lipo Technologies) 和Unispheres™ NTL-2512珠粒 (粒度=1000-1500μm) 和NTL-2103珠粒 (粒度=500-900μm) (可购自InduChem AG) 的约0.1等份 (按重量计) 添加到各样品管瓶中并用木棒温和搅拌直至它们均匀分散在样品各处。各种尺寸的珠粒的混合物能够充分评估聚合物体系的悬浮能力。通过在制备后立即拍照以建立珠粒在制剂内的初始位置, 标记各样品管瓶内的珠粒位置。将管瓶在40至50℃下烘箱老化6周至3个月。在6或12周试验期结束时目视评估各样品的珠粒悬浮性质。如果在试验期结束后所有4个珠粒的初始位置不变, 该样品合格。如果在试验期结束后一个或多个珠粒的初始位置改变 (或珠粒乳油化到顶部和/或沉降到管瓶底部), 样品失败。

[0253] 透光率 (光学澄清度)

[0254] 通过Shimadzu 3600UV-visible-NIR分光光度计在约20至25℃的环境室温下从

800nm至300nm的波长以%T(透光率)测量试验组合物的光学澄清度(表示为%透光率或%T)。4mL PMMA比色池用试样填充到几乎顶部并在1400rpm下离心直至除去所有气泡。在离心后,用纸巾擦拭各样品管瓶以除去任何污迹,然后置于分光光度计中。对照去离子水(100%澄清度等级)进行澄清度测量。在400nm的低波长下具有约70%(T)或更大的澄清度值的组合物基本透明。具有约45至69%(T)的澄清度值的组合物基本半透明。具有80%和更高的澄清度值的组合物被认为透明。

[0255] 浊度

[0256] 使用比浊法浊度计(Mircro 100Turbidimeter, HF Scientific, Inc.)在约20至25℃的环境室温下以比浊法浊度单位(NTU)测定组合物的浊度(turbidity)(浑浊度(cloudiness)或混浊度(haziness))。使用蒸馏水(NTU=0)作为标准。将6英钱螺旋帽管瓶(70mm x 25mm)用试样填充到几乎顶部并在2200rpm下离心直至除去所有气泡。在离心后,用纸巾擦拭各样品管瓶以除去任何污迹,然后置于浊度计中。将样品置于浊度计中并获取读数。一旦读数稳定,记录NTU值。将管瓶旋转1/4圈并获取另一读数并记录。重复直至获得四个读数。这四个读数的最低值被报道为浊度值。较低浊度值意味着较清澈(较不混浊)的组合物。

[0257] 漫反射试验

[0258] 漫反射是来自表面的光反射从而以许多角度而非像镜面反射的情况中那样仅以一个角度反射入射光。正是漫散射的光在观察者的眼中形成物体的图像。为了量化聚合物制剂的结构颜色的强度,通过Shimadzu 3600UV-visible-NIR分光光度计使用Shimadzu ISR-3100 60mm积分球测量漫反射。用配方A的组分配制受试聚合物。4mL PMMA比色池用试样填充到几乎顶部并在1400rpm下离心直至除去所有气泡。在离心后,用纸巾擦拭各样品管瓶以除去任何污迹,然后置于分光光度计中。对照波长nm(x轴)绘制%反射比(y轴)。较低反射比峰值意味着较清澈的组合物。

[0259] 胶乳聚合物粒度

[0260] 使用Zetasizer Nano ZSTM DLS仪器(Malvern Instruments Inc.)通过标准动态光散射(DLS)技术测量胶乳聚合物粒子的平均粒度。制备聚合物胶乳(0.03重量%) 在去离子水中的稀分散体并在25℃下经由DLS测量。

[0261] 在实施例中使用下列缩写和商品名。

[0262] 成分描述和缩写

[0263]

AM (E-Sperse® RS-1618)	来自 Ethox Chemical, LLC 的具有两个可聚合反应性基团的两亲性交联剂
BEM	Sipomer® 聚乙氧基化(25 摩尔)甲基丙烯酸二十二烷基酯 (66.67% BEM/33.33% MAA by wt.) , Rhodia
CAPB	Chembetaine™ CAD, 椰油酰氨基丙基甜菜碱(两性表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (35%活性)
DI 水	去离子水
乙氧基化 MEG 酯 (EMegE)	Glucamate™ VLT 液体增稠剂, INCI: PEG-120 甲基葡萄糖三油酸酯 (和) 丙二醇 (68-72% 活性), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
乙氧基化 MEG 酯 (EMegE)	Glucamate™ LT 液体增稠剂, INCI: PEG-120 甲基葡萄糖三油酸酯 (和) 丙二醇和(水) (37-43% 活性), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
乙氧基化 MEG 酯 (EMegE)	Glucamate™ DOE-120 固体增稠剂, INCI: PEG-120 甲基葡萄糖二油酸酯, Lubrizol Advanced Materials, Inc.
EA	丙烯酸乙酯
HEMA	甲基丙烯酸 2-羟乙酯

[0264]

n-BA	丙烯酸正丁酯
PPG-PEG-PPG 嵌段共聚物	Pluronic™ 10R5 聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)共聚物; Mn ≈ 2,000; PEG ≈ 50 重量%, 购自 Sigma-Aldrich
聚(乙二醇-4000)二油酸酯	Mulsifan 4000 DO PEG (90) Dioleate , Zschimmer & Schwarz Incorporated
聚(乙二醇-1000)二油酸酯	Mulsifan 1000 DO PEG (23) Dioleate , Zschimmer & Schwarz Incorporated
聚(乙二醇-600)二硬脂酸酯	Mulsifan 600 DS PEG (14) Distearate , Zschimmer & Schwarz Incorporated
聚(乙二醇-600)二油酸酯	Mulsifan 600 DO PEG (14) Dioleate, Zschimmer & Schwarz Incorporated
Polyquaternium-7	Merquat™ 7SPR 聚合物, Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Selvol® 502 和 205 PVA	聚乙烯醇(水解% = 87-89%), Sekisui Corporation
SLES-2	Sulfochem™ ES-2, 月桂醇聚醚硫酸钠 - 2 摩尔乙氧基化(阴离子表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (27-28%活性)
SLS	Sulfochem™十二烷基硫酸钠(阴离子表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (30%活性)
TBHP	过氧化氢叔丁基(70%), Alfa Aesar
VA-086	Azo VA-086 2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺], Wako

[0265] 下列实施例例示本文中公开的技术。在所有实施例中,报道的两亲性交联剂的量基于每100重量份单不饱和单体的交联剂重量份。

[0266] 实施例1(对比)

[0267] 单体组成=HEMA/n-BA/EA/BEM/AX*(45/25/15/15/0.8)(重量%总单体)(*AX=基于总单不饱和单体重量计0.8重量%)。

[0268] 这一实施例例示在保护胶体PVOH存在下制备的聚合物。如下制备乳液聚合物。通

过混合140克D.I.D.I.水、4克E-Sperse RS-1618两亲性交联剂、75克(EA)、125克(n-BA)、225克(HEMA)、100克来自Solvay的(BEM)制造单体预混物。通过将5克Azo VA-086溶解在40克D.I.D.I.水中,制备引发剂A。通过将2.5克Azo VA-086溶解在100克D.I.水中,制备引发剂B。在3升反应器中装入770克D.I.D.I.水、6.67克SLS和10克PV0H(Selvol 203),然后在氮气层下在搅拌下加热至87℃。在使反应器内容物在87℃下保持1小时后,然后将引发剂A添加到反应器中。在3分钟后,将单体预混物经120分钟计量到反应容器中。在单体预混物计量开始后约1分钟,将引发剂B经150分钟计量到反应器中。使反应温度保持在87℃。在引发剂B进料完成后,将反应器内容物的温度降至85℃60分钟。然后将反应器内容物冷却到49℃。将0.61克70%TBHP和0.38克SLS在16.8克D.I.D.I.水中的溶液添加到反应器中。在5分钟后,将0.59克异抗坏血酸在16.8克D.I.D.I.水中的溶液添加到反应器中。使反应器内容物保持在49℃。在30分钟后,将0.64克70%TBHP和0.38克SLS在16.8克D.I.D.I.水中的溶液添加到反应器中。在5分钟后,将0.59克异抗坏血酸在16.8克D.I.水中的溶液添加到反应器中。使反应器内容物保持在49℃30分钟。然后将反应器内容物冷却到室温(约22℃)并经100微米网布过滤。用氢氧化铵将所得乳液的pH调节到4.5。该聚合物乳液用340克D.I.D.I.水稀释,具有pH 4.1、24.7重量%的固含量、18mPa·s的粘度和86nm的平均粒度。

[0269] 实施例2

[0270] 单体组成=HEMA/n-BA/EA/BEM/AX*(45/25/15/15/0.8)(重量%总单体)(*AX=基于总单不饱和单体重量计0.8重量%)。

[0271] 如下制备乳液聚合物。通过混合200克D.I.水、4克E-Sperse RS-1618两亲性交联剂、28.41克GlucamateTM VLT乙氧基化MEG三酯两亲性添加剂、75克EA、125克n-BA、225克HEMA、100克BEM制备单体预混物。通过将4克Azo VA-086溶解在40克D.I.水中,制备引发剂A。通过将0.75克Azo VA-086溶解在100克D.I.水中,制备引发剂B。在3升反应器中装入770克D.I.水、6.67克SLS,然后将内容物在氮气层下在搅拌下加热至90℃。然后将引发剂A添加到反应器中。在3分钟后,将单体预混物经120分钟计量到反应容器中。在单体预混物进料开始后约1分钟,将引发剂B经150分钟计量到反应器中。然后使反应温度保持在87℃。在引发剂B进料完成后,将反应容器内容物的温度降至85℃60分钟。然后将反应器冷却至49℃。将0.61克TBHP和0.38克SLS在16.8克D.I.水中的溶液添加到反应器中。在5分钟后,将0.59克异抗坏血酸在16.8克D.I.水中的溶液添加到反应器中。使反应器内容物保持在49℃。在30分钟后,将0.64克TBHP和0.38克SLS在16.8克D.I.水中的溶液添加到反应器中。在5分钟后,将0.59克异抗坏血酸在16.8克D.I.水中的溶液添加到反应器中。使反应器内容物保持在49℃30分钟。然后将反应器内容物冷却到室温(约22℃)并经100微米网布过滤。所得乳液具有pH 3.1、29.1重量%的固含量、125mPa·s的粘度和82nm的平均粒度。

[0272] 实施例3

[0273] 单体组成=HEMA/n-BA/EA/BEM/AX*(45/25/15/15/0.8)(重量%总单体)(*AX=基于总单不饱和单体重量计0.8重量%)。

[0274] 如下制备乳液聚合物。通过混合225克D.I.水、3.33克SLS、4克E-Sperse RS-1618两亲性交联剂、47.62克GlucamateTM LT乙氧基化MEG三酯两亲性添加剂、75克EA、125克n-BA、225克HEMA和100克BEM制备单体预混物。通过将4克Azo VA-086溶解在40克D.I.水中,制备引发剂A。通过将0.75克Azo VA-086溶解在100克D.I.水中,制备引发剂B。在3升反应器中

装入770克D.I.水、6.67克SLS并将内容物在氮气层下在搅拌下加热至90℃。然后将引发剂A添加到反应器中。在约3分钟后,将单体预混物经120分钟计量到反应容器中。在单体预混物进料开始后1分钟,将引发剂B经150分钟计量到反应器中。在进料过程中使反应温度保持在87℃。在引发剂B进料完成后,将反应容器内容物的温度降至85℃并使这一温度保持60分钟。然后将反应器冷却至49℃。将0.61克TBHP和0.38克SLS在16.8克D.I.水中的溶液添加到反应器中。在5分钟后,将0.59克异抗坏血酸在16.8克D.I.水中的溶液添加到反应器中。使反应器内容物保持在49℃。在30分钟后,将0.64克TBHP和0.38克SLS在16.8克D.I.水中的溶液添加到反应器中。在5分钟后,将0.59克异抗坏血酸在16.8克D.I.水中的溶液添加到反应器中。使反应器内容物保持在49℃30分钟,然后冷却至室温(约22℃)并经100微米网布过滤。该聚合物乳液用D.I.水稀释,得出pH 2.7、25.5重量%的固含量、11mPa·s的粘度和87nm的平均粒度。

[0275] 实施例4

[0276] 单体组成=HEMA/n-BA/EA/BEM/AX*(45/25/15/15/0.8)(重量%总单体)(*AX=基于总单不饱和单体重量计0.8重量%)。

[0277] 如实施例3中所述制备乳液聚合物,只是47.62克乙氧基化MEG三酯(Glucamate™ LT增稠剂)被20克乙氧基化MEG二酯两亲性添加剂(Glucamate™ DOE 120增稠剂)替代。该聚合物乳液具有pH 2.7、25.9重量%的固含量、15mPa·s的粘度和86nm的平均粒度。

[0278] 实施例5

[0279] 单体组成=HEMA/n-BA/EA/BEM/AX*(45/25/15/15/0.8)(重量%总单体)(*AX=基于总单不饱和单体重量计0.8重量%)。

[0280] 如实施例3中所述制备乳液聚合物,只是47.62克Glucamate™ LT组合物被22.5克聚(乙二醇-4000)二油酸酯两亲性添加剂替代并将最初装载到反应器中的SLS从6.67克减少到2.5克。该聚合物乳液具有pH 3.6、26重量%的固含量、23mPa·s的粘度和84nm的平均粒度。

[0281] 实施例6

[0282] 单体组成=HEMA/n-BA/EA/BEM/AX*(45/25/15/15/0.8)(重量%总单体)(*AX=基于总单不饱和单体重量计0.8重量%)。

[0283] 以与实施例3中所述相同的方式制备乳液聚合物,只是47.62克Glucamate™ LT组合物被22.5克聚(乙二醇-1000)二油酸酯两亲性添加剂替代并将最初装载到反应器中的SLS从6.67克减少到2.5克。该聚合物乳液具有pH 3.55、25.3重量%的固含量、20mPa·s的粘度和84nm的平均粒度。

[0284] 实施例7

[0285] 单体组成=HEMA/n-BA/EA/BEM/AX*(45/25/15/15/0.8)(重量%总单体)(*AX=基于总单不饱和单体重量计0.8重量%)。

[0286] 以与实施例3中所述相同的方式制备乳液聚合物,只是47.62克Glucamate™ LT组合物被22.5克聚(乙二醇-600二油酸酯)两亲性添加剂替代并将最初装载到反应器中的SLS从6.67克减少到2.5克。该聚合物乳液具有pH 3.6、24.8重量%的固含量、18mPa·s的粘度和84nm的平均粒度。

[0287] 实施例8

[0288] 单体组成=HEMA/n-BA/EA/BEM/AX*(45/25/15/15/0.8) (重量%总单体) (*AX=基于总单不饱和单体重量计0.8重量%)。

[0289] 以与实施例3中所述相同的方式制备乳液聚合物,只是47.62克GlucamateTM LT组合物被22.5克聚(乙二醇-600二硬脂酸酯)两亲性添加剂替代。该聚合物乳液具有pH 3.5、24.8重量%的固含量、16mPa·s的粘度和84nm的平均粒度。

[0290] 实施例9

[0291] 单体组成=HEMA/n-BA/EA/BEM/AX*(45/25/15/15/0.8) (重量%总单体) (*AX=基于总单不饱和单体重量计0.8重量%)。

[0292] 以与实施例3中所述相同的方式制备乳液聚合物,只是47.62克GlucamateTM LT组分被22.5克PPG-PEG-PPG嵌段共聚物替代并将最初装载到反应器中的SLS从6.67克减少到2.5克。该聚合物乳液具有pH 3.4、25.15重量%的固含量、17mPa·s的粘度和82nm的平均粒度。

[0293] 实施例10(对比)

[0294] 单体组成=HEMA/n-BA/EA/BEM/AX*(45/25/15/15/0.8) (重量%总单体) (*AX=基于总单不饱和单体重量计0.8重量%)。

[0295] 以与实施例3中所述相同的方式制备乳液聚合物,只是没有将两亲性添加剂组分并入单体混合物中,并将反应器中的SLS从6.67克减少到4.17克。该聚合物乳液具有pH 3.4、25.10重量%的固含量、17mPa·s的粘度和89nm的平均粒度。

[0296] 实施例11(对比)

[0297] 单体组成=HEMA/n-BA/EA/BEM/AX*(45/25/15/15/0.8) (重量%总单体) (*AX=基于总单不饱和单体重量计0.8重量%)。

[0298] 以与实施例3中所述相同的方式制备乳液聚合物,只是在单体混合物中不使用两亲性添加剂组分并将最初装载到反应器中的SLS从6.67克减少到2.5克。该聚合物乳液具有pH 3.4、25.10重量%的固含量、20mPa·s的粘度和99.4nm的平均粒度。

[0299] 实施例12(对比)

[0300] 单体组成=HEMA/n-BA/EA/BEM/AX*(45/25/15/15/0.8) (重量%总单体) (*AX=基于总单不饱和单体重量计0.8重量%)。

[0301] 以与实施例4中所述相同的方式制备乳液聚合物,只是将20克乙氧基化MEG二酯两亲性添加剂(GlucamateTM DOE 120增稠剂)装入反应器中而非与单体预混物混合。也省略最终水稀释步骤。该聚合物胶乳具有pH3.3、27.5重量%的固含量、11mPa·s的粘度和粒度137nm。

[0302] 实施例13

[0303] 用表1中所列的组分配制对比例1的聚合物。

[0304] 表1

[0305]

Part	成分	活性%
A	D.I.水	q.s.至 100
	实施例 1 的聚合物	2.5
B	SLES-2	9
	CAPB	3
C	PEG-7 甘油椰油酸酯	1
	香精油	1
	PEG-40 氢化蓖麻油	0.6
D	苯甲酸钠(20%水性)	0.5
E	柠檬酸(50%水性)	pH 至 4.0 至 5.0

[0306] 1) 通过将两亲聚合物添加到D.I.水中,接着用顶置混合器在200rpm下混合直至均匀,制备Part A组分。

[0307] 2) 将Part B组分添加到Part A中并用顶置混合器在350rpm下混合5分钟或直至Part AB混合物变透明。

[0308] 3) 在单独容器中,混合Part C成分直至均匀并将该混合物逐滴添加到PART AB混合物中,此时该混合物立即变成半透明。PART ABC混合物用顶置混合器在350rpm下混合5分钟或直至香料均匀分散且该混合物变成透明态(约5分钟)。

[0309] 4) 将Part D添加到ABC混合物中并搅拌直至获得均匀ABCD混合物。

[0310] 5) 将ABCD混合物的等分试样(99.4克)转移到单独容器中并将Part E组分(柠檬酸溶液)添加到各独立样品中将以pH调节至所需值。然后将各样品用顶置混合器在350rpm下混合约30分钟。

[0311] 6) 然后将各样品平衡至室温(约22℃)24小时并离心以除去气泡和任何未溶解的固体,然后测试物理性质。

[0312] 光学澄清度

[0313] 如上述透光率方法中所述测试含有实施例1的对比聚合物并将pH调节至4.1、4.5和4.9的值的制剂样品的澄清度。各制剂的透光率试验结果vs pH绘制在图1中。

[0314] 在自然界中常见的结构着色是由微观结构化表面产生颜色,其干扰可见光谱。如图1中所示,含有对比例1的聚合物(用聚乙烯醇制备)的表面活性剂组合物的澄清度在400nm波长下 $\leq 60\%T$,这意味着半透明外观。此外,受试制剂在蓝光区(波长450至495nm)附近的%T值受带蓝色的结构颜色影响,其中观察到在波长475nm附近的锐转变。因此,含对比例1的聚合物的制剂在较低波长下的澄清度不好。

[0315] 实施例14

[0316] 为了量化含有本技术的聚合物的表面活性剂制剂的结构颜色的强度,用与实施例13中所列相同的组分和方法配制实施例2的聚合物。通过上述漫反射试验中描述的方法测

量样品的漫反射性质。相同地配制和测试对比例1的聚合物。

[0317] 如图2中所示,含有对比例1的聚合物的制剂在蓝光波长区表现出反射峰值且反射强度比含有实施例2的聚合物的制剂大得多。

[0318] 实施例15

[0319] 使用与实施例12中所列相同的组分和程序配制对比例1和实施例2至4的聚合物。如上述方法中所述测量各聚合物制剂的流变学和澄清度性质(浊度和%T)。流变学和浊度结果报道在表2中且澄清度值(%T)绘制在图3中。

[0320] 表2

	聚合物 Ex. No.	两亲性 添加剂	空间稳 定剂	粘度 (mPa·s)	屈服应力 (Pa@1rad/s)	浊度 (NTU)	% T (@400 nm)
[0321]	1	--	PVOH	9,000	6.4	18.8	59.8
	2	EMegE ²	--	13,260	8	9.6	80.0
	3	EMegE ²	--	13,540	5.5	9.3	81.5
	4	EMegE ²	--	10,320	4.7	9.8	79.3

[0322] ¹聚乙烯醇

[0323] ²乙氧基化MEG酯

[0324] 尽管含有对比例1的聚合物(在PVOH空间稳定剂存在下制备)和实施例2至4的聚合物(在本技术的聚合改性剂存在下制备)的表面活性剂制剂的流变性质(粘度和屈服应力)类似,但在使用本技术的聚合物时,浊度和澄清度性质显著改进。

[0325] 实施例16

[0326] 用表3中所列的组分配制含有增强屈服应力的聚合物的表面活性剂组合物。如上述方法中所述测量各聚合物制剂的流变学(粘度和屈服应力)和澄清度性质(浊度)。流变学和浊度结果报道在表4中。

[0327] 表3

	Part	成分	活性重量%
[0328]	A	D.I.水	q.s.至 100
		聚合物实施例 No. (见表 4)	2.5
	B	SLES-2	10
		CAPB	1.7
	C	PEG-7 甘油椰油酸酯	0.5

[0329]

	香料	1
	Polyquarternium-7	0.11
D	苯甲酸钠(20%水溶液)	0.5
E	柠檬酸(50%水溶液)	pH 至 4.5 至 5.0

[0330] 1) 通过将两亲聚合物添加到D.I.水中,接着用顶置混合器在200rpm下混合直至均匀,制备Part A组分。

[0331] 2) 将Part B组分添加到Part A中并用顶置混合器在350rpm下混合5分钟或直至Part AB混合物变透明。

[0332] 3) 通过逐滴添加到PART AB混合物中,以所列顺序(从上到下)逐一加入Part C组分。在加入下一组分之前均匀混合各组分。在加入所有Part C组分后,该ABC混合物用顶置混合器在350rpm下搅拌5分钟。

[0333] 4) 将Part D添加到ABC混合物中并搅拌直至获得均匀ABCD混合物。

[0334] 5) 将ABCD混合物的等分试样(99.4克)转移到单独容器中并将组分E(柠檬酸溶液)添加到各独立样品中以将pH调节至所需值。然后将各样品用顶置混合器在350rpm下混合约30分钟。

[0335] 6) 然后将各样品平衡至室温(约22℃)24小时并离心以除去气泡和任何未溶解的固体,然后测试物理性质。

[0336] 表4

[0337]

聚 合 物 Ex. No.	两亲性添加剂	空 间 稳 定 剂	粘 度 (mPa·s)	浊 度 (NTU)	屈 服 应 力 (Pa @ 1 rad/s)	珠粒悬浮 50 °C @ 6 周
1¹	--	PVOH	13,300	25.3	11.2	合格
2	EMegE	--	16,800	12.8	9.8	合格
3	EMegE	--	14,350	14.2	10.7	合格
4	EMegE	--	18,550	16.1	12.4	合格
5	聚(乙二醇-4000)二	--	16,020	16.5	8.9	合格

[0338]

	油酸酯					
6	聚(乙二醇-1000)二油酸酯	--	12,140	13.5	4.3	合格
7	聚(乙二醇-4000)二油酸酯	--	11,780	15.6	2.6	合格 (NTL 2100 珠粒)
8	聚(乙二醇-600)二硬脂酸酯	--	12,350	14.9	5.1	合格
9	Pluronic™ 10R5 PPG-PEG-PPG 嵌段共聚物	--	7,320	16.5	5.8	合格
10 ¹	--	--	17,140	23.6	11.0	合格
11 ¹	--	--	16,150	40.6	14.8	合格

[0339] ¹对比

[0340] 含有用PV0H空间稳定剂或不用空间稳定剂并且不用两亲聚合添加剂制备的聚合物的表面活性剂制剂具有与含有用两亲聚合添加剂制备的聚合物的表面活性剂组合物类似的流变性质,但表现出较差的浊度性质。

[0341] 实施例17

[0342] 为了测定本技术的两亲性添加剂的后添加是否改进含有不是在本技术的两亲性添加剂存在下制备的交联两亲聚合物的表面活性剂组合物的浊度值,将等量的用于制备实施例3的两亲性添加剂后添加到实施例16的表4中的聚合物Ex.Nos.10和11的表面活性剂制剂中。流变性质和浊度值报道在表5中。

[0343] 表5

[0344]

聚合物	两亲性添加剂	粘度	浊度	屈服应力	悬浮
-----	--------	----	----	------	----

[0345]

No.	预添加	后添加	(mPa·s)	(NTU)	(Pa @ 1 rad/s)	50℃ @ 6 周
3 (Ex. 16)	0.11	0	14,350	14.2	10.7	合格
10 (Ex. 16)	0	0	17,140	23.6	11.0	合格
11 (Ex. 16)	0	0	16,150	40.6	14.8	合格
10 (Ex. 16)	0	0.11	21,650	23.2	12.6	合格
11 (Ex. 16)	0	0.11	21,350	40.6	16.1	合格

[0346] 结果表明,含有通过使含两亲性添加剂的单体混合物聚合(预添加)制成的聚合物的表面活性剂制剂改进浊度值,而含有通过使不含两亲性添加剂的单体混合物聚合制成的聚合物但其中将等量的预添加法中所用的两亲性添加剂后添加到含表面活性剂的聚合物制剂中的表面活性剂制剂没有改进浊度值。

[0347] 实施例18

[0348] 用实施例16的表3中所列的成分、量和程序配制对比例12的聚合物。该制剂的物理性质列在表6中。

[0349] 表6

[0350]

聚合物 Ex. No.	两亲性添加剂	粘度 (mPa·s)	浊度 (NTU)	屈服应力 (Pa @ 1 rad/s)	珠粒悬浮 40℃ @ 12 周	珠粒悬浮 45℃ @ 12 周	珠粒悬浮 50℃ @ 6 周
12 ¹	在反应器中	24,660	78.6	11.8	失败	失败	失败

[0351] ¹对比

[0352] 结果表明含有通过使具有置于聚合介质中而非混入可聚合单体组合物中的两亲

性添加剂的单体混合物聚合制成的聚合物的表面活性剂制剂明显比含有通过使在聚合物前将两亲性添加剂与单体混合物混合的单体混合物聚合制成的本技术的聚合物的表面活性剂组合物更浑浊。含有对比聚合物的表面活性剂组合物也在40℃下12周和在50℃下6周后未通过珠粒悬浮试验。

[0353] 尽管已经为举例说明本技术而显示了某些代表性实施方案和细节,但本领域技术人员显而易见的是,可以对其作出各种变动和修改而不背离本公开技术的范围。就此而言,所公开的技术的范围仅受下列权利要求书限制。

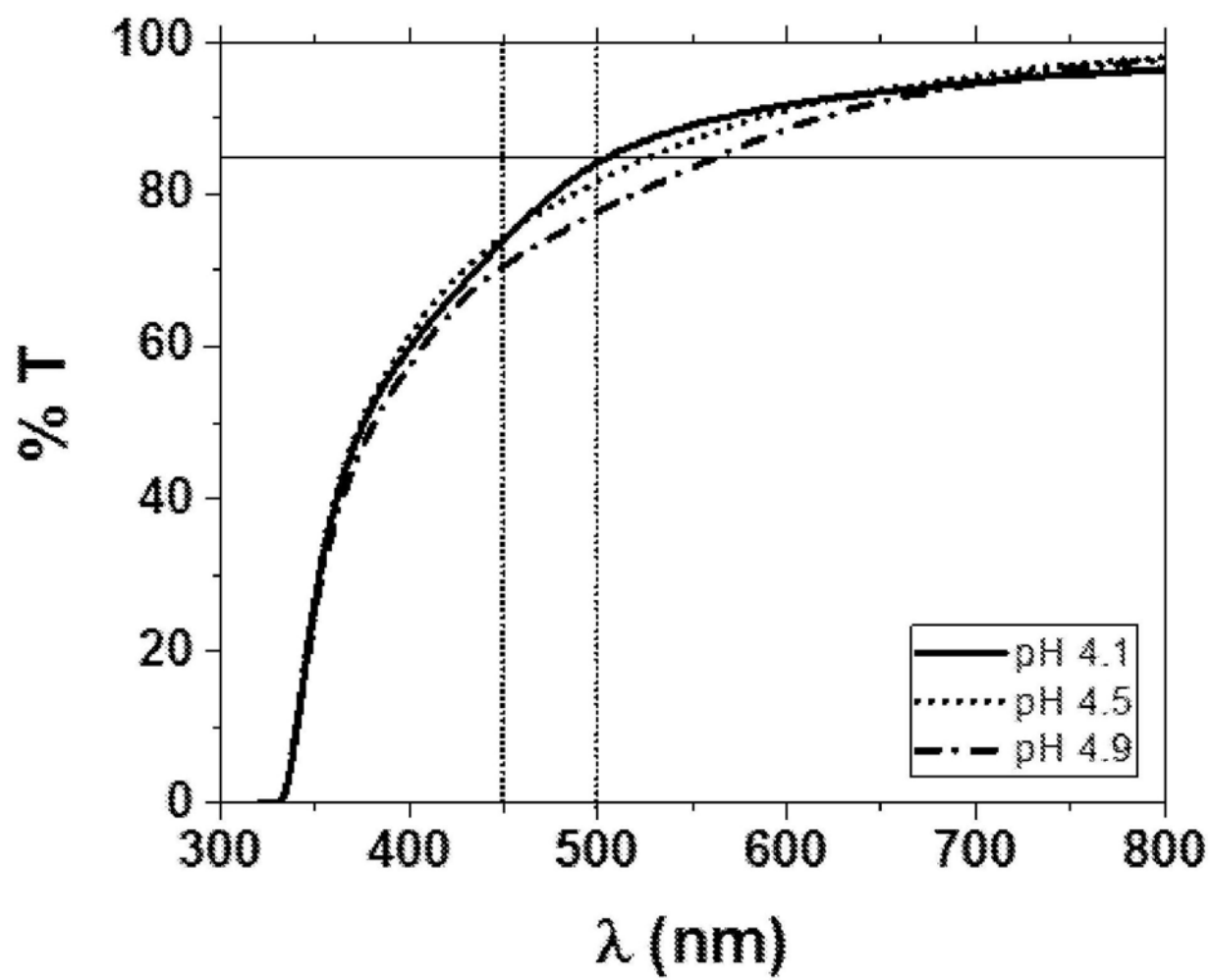


图1

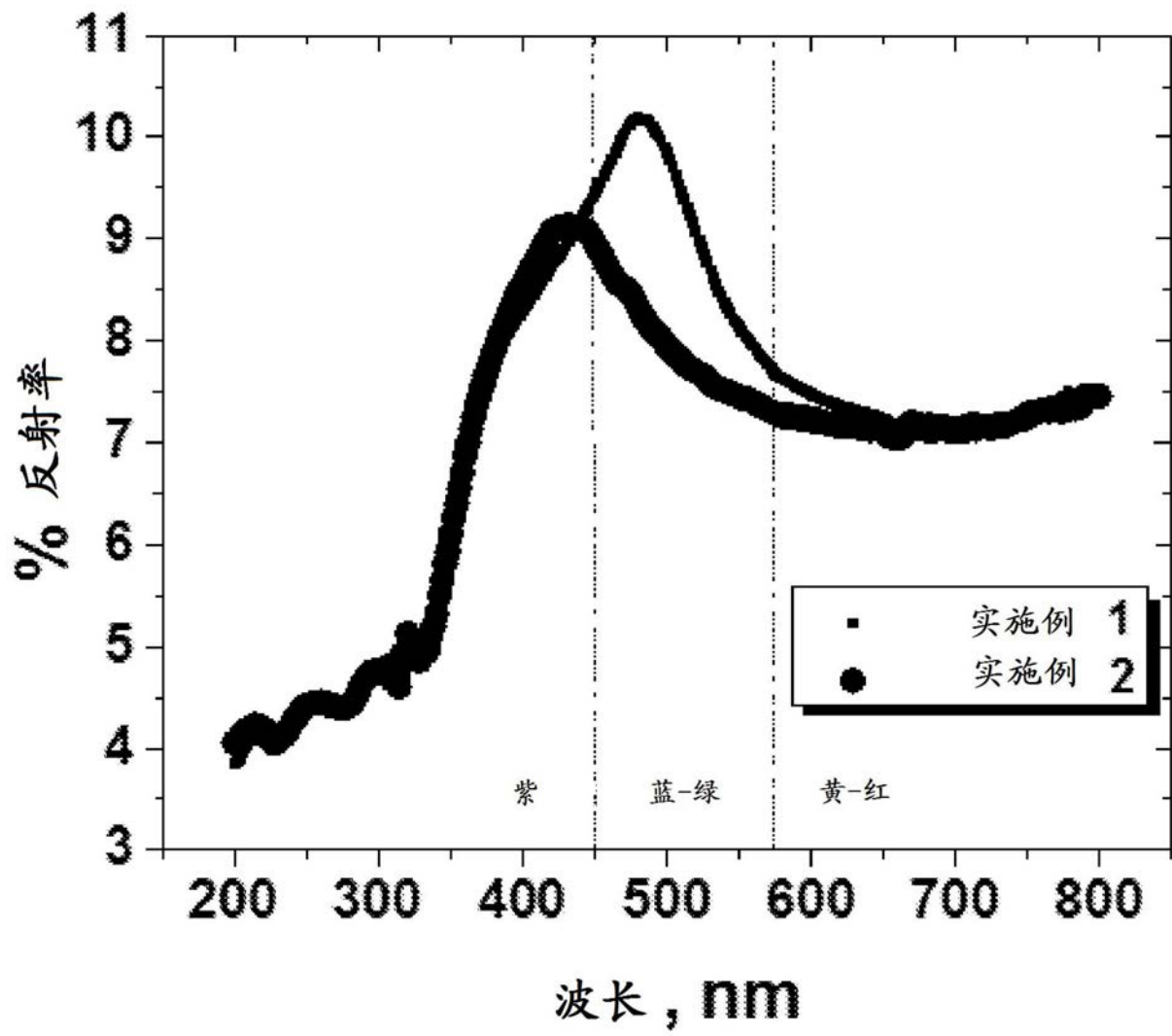


图2

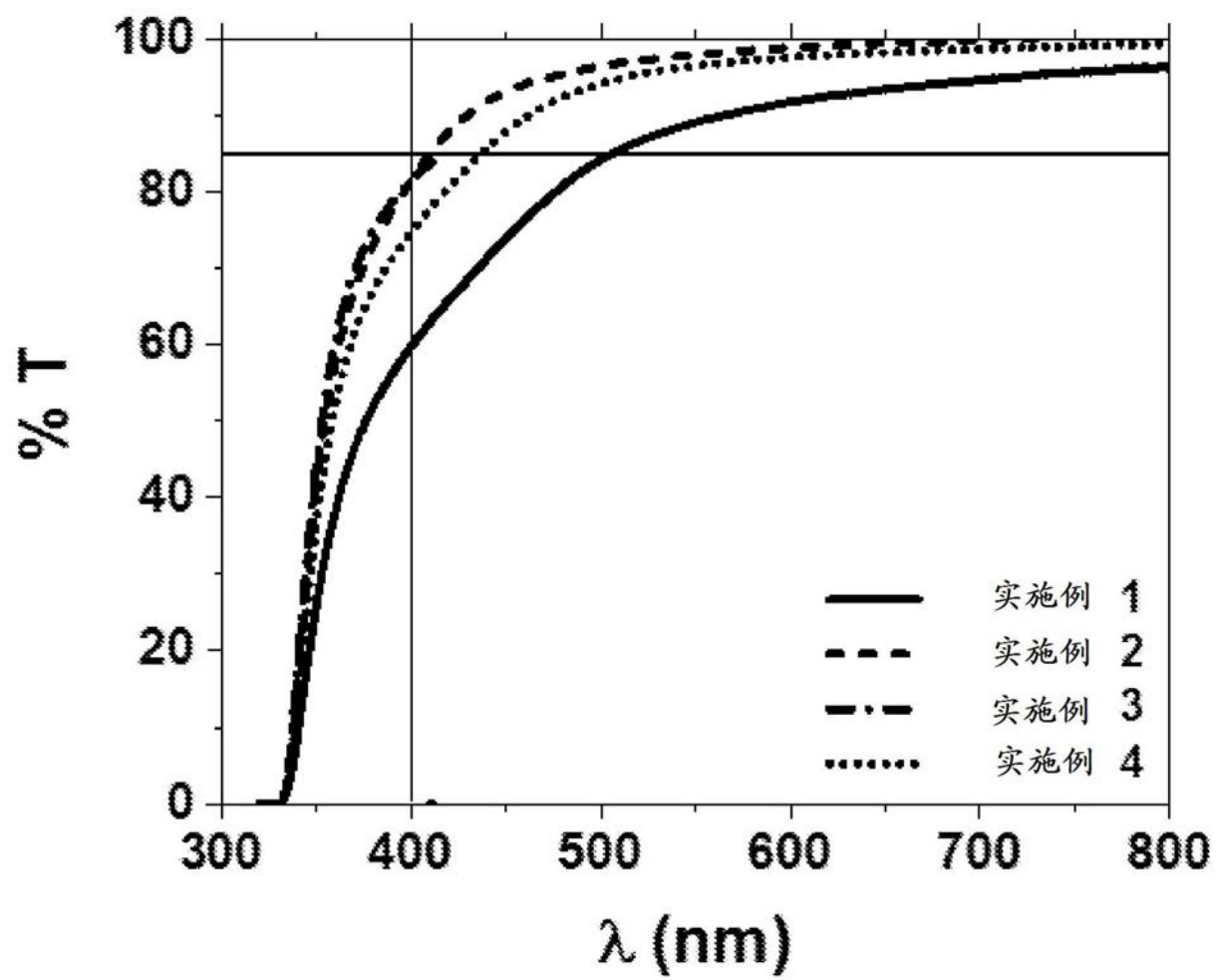


图3